

présentée à l'Université de Nancy I

pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

François BREHAT

SOUTENUE LE 3 JUILLET 1972, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Jury

MM.	J. BARRIOL	Président
	J. BOLFA	Examineurs
	A. HADNI	

1972

THESE

présentée à l'Université de Nancy I
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques
par

François BREHAT

**ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TRANSITION DE PHASE
SUR LES MODES NORMAUX DE VIBRATION DE BASSES FREQUENCES
DES CRISTAUX FERROELECTRIQUES**

SOUTENUE LE 3 JUILLET 1972, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Jury

MM.	J. BARRIOL	Président
	J. BOLFA	Examineurs
	A. HADNI	

1972

THE

UNIVERSITY OF TORONTO

FROM THE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF TORONTO

1912

LIBRARY

STUDY OF THE HISTORY OF THE UNIVERSITY OF TORONTO

THE UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

THE UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY



UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

1912

LIBRARY

LIBRARY

1912

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

A mes parents

A ma femme

Ce travail a été effectué sous la direction du Professeur Hadni dans son laboratoire de l'institut de physique de la faculté des sciences de Nancy.

Je tiens à lui exprimer ma respectueuse reconnaissance pour tout ce que j'ai pu réaliser grâce à ses conseils et aux possibilités matérielles qu'il m'a données en m'accueillant dans son laboratoire.

Que Monsieur le Professeur Barriol et Monsieur le Professeur Bolfa acceptent mes remerciements sincères pour l'honneur qu'ils me font de juger ce travail.

Je remercie également tous mes camarades chercheurs et techniciens pour l'aide efficace et amicale qu'ils m'ont apportée.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	9
--------------------	---

CHAPITRE I

I — Définition de la ferroélectricité	11
II — Relation entre la ferroélectricité et la structure cristalline	12
III — Propriétés générales des cristaux ferroélectriques	13
1 — variation de la constante diélectrique	13
2 — effet pyzéoelectrique	14
3 — effet pyroélectrique	14
4 — effet électrooptique	14
5 — chaleur latente de transition et chaleur spécifique	15
6 — propriétés infrarouges des cristaux ferroélectriques	15
IV — Théories de la ferroélectricité	16

CHAPITRE II — DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

A — Description du spectromètre	17
1 — schéma optique	17
2 — filtrage	18
3 — polariseur	20
4 — cryostat	21
5 — performances du spectromètre	22
B — Préparation des échantillons	23
1 — méthode de préparation des monocristaux	23
2 — orientation, taille, préparation de l'échantillon à étudier ..	25

CHAPITRE III — THIOUREE.

I — Structure	27
1 — structure de la molécule de thiourée	28
2 — disposition des molécules dans le cristal	29
3 — liaisons par pont hydrogène	30
II — Ferroélectricité	31
1 — propriétés diélectriques de la thiourée	31
2 — structure et ferroélectricité	31

III – Etude des vibrations de réseau	32
1 – bibliographie	32
2 – résultats expérimentaux	33
3 – dénombrement des modes de vibration	34
4 – représentation des modes normaux de vibration	37
5 – description des modes normaux de réseau	38
IV – Discussion	39
1 – vibrations de réseau dans les régions I et V	39
2 – influence de la transition ferroélectrique sur les modes de vibration de réseau	43
3 – variation de la transmission d'une lame de thiourée en fonction de la température	48

CHAPITRE IV – PHOSPHATE DIACIDE DE POTASSIUM.

I – Structure	51
1 – disposition des ions dans le cristal	52
2 – liaisons par pont hydrogène	53
II – Ferroélectricité	54
1 – propriétés diélectriques	54
2 – structure et ferroélectricité	54
III – Etude des vibrations de réseau	55
1 – bibliographie	55
2 – résultats expérimentaux	56
3 – dénombrement des modes normaux de vibration	57
4 – représentation des modes normaux de vibration	59
IV – Discussion	59
1 – vibrations de réseau dans les phases para et ferroélectrique	60
2 – influence de la température sur les modes polarisés suivant l'axe $\vec{c}$	64
3 – contribution du mode de basse fréquence à la valeur de la constante diélectrique	68
4 – nature des modes de vibration de réseau	70
5 – variation de la transmission d'une lame de phosphate diacide de potassium en fonction de la température	74

CHAPITRE V – PHOSPHATE DIACIDE DE RUBIDIUM.

I – Structure et propriétés diélectriques	77
1 – bibliographie	77
2 – structure	78
II – Etude des vibrations de réseau	79
1 – bibliographie	79

2 — préparation des phosphates diacides de rubidium et de césium	80
3 — résultats expérimentaux	80
4 — dénombrement et représentation des modes normaux du phosphate diacide de rubidium	84
III — Discussion	84
1 — vibrations de réseau dans les phases para — et ferroélectrique du phosphate diacide de rubidium	84
2 — influence de la variation de la température sur les modes polarisés suivant l'axe $\vec{C}$	89
3 — nature des vibrations de réseau du phosphate diacide de rubidium	90
4 — vibrations de réseau du phosphate diacide de césium	91
5 — variation de la transmission d'une lame de phosphate diacide de rubidium en fonction de la température	97

CHAPITRE VI — PHOSPHATE DIACIDE D'AMMONIUM.

I — Structure	101
1 — disposition des ions dans le cristal	101
2 — structure antiferroélectrique	102
II — Propriétés diélectriques	103
III — Etude des vibrations de réseau	103
1 — bibliographie	103
2 — résultats expérimentaux	104
3 — dénombrement des modes normaux de vibration	105
IV — Discussion	106
1 — vibrations de réseau dans les phases para et antiferroélectrique	106
2 — influence de la vibration de la température sur les modes de vibration	110
3 — nature des modes de vibration de réseau	111
4 — variation de la transmission d'une lame de phosphate diacide d'ammonium en fonction de la température	113

CHAPITRE VII — NITRATE DE POTASSIUM.

I — Structure	117
1 — phases	117
2 — disposition des ions dans le cristal	119
II — Ferroélectricité	119
1 — propriétés diélectriques	119
2 — ferroélectricité et structure	120
3 — préparation de la phase ferroélectrique	120

III — Etude des vibrations de réseau	120
1 — bibliographie	120
2 — résultats expérimentaux	121
3 — dénombrement des modes normaux de vibration	122
IV — Discussion	124
1 — vibrations de réseau dans les trois phases	124
2 — nature des modes de vibration actifs dans les trois phases	128
3 — nature des transitions de phase du nitrate de potassium .	129

CONCLUSION.

BIBLIOGRAPHIE.

ANNEXE I. — MODES NORMAUX DE VIBRATION D'UN CRISTAL.

ANNEXE II. — LE MODE FERROELECTRIQUE.

TABLE DES FIGURES.

- fig. 1 — cycle d'hystérésis d'un cristal ferroélectrique.
- fig. 2 — schéma de la partie optique du spectromètre.
- fig. 3 — place du polariseur et du guide de lumière.
- fig. 4 — schéma du cryostat.
- fig. 5 — dispositif de fabrication de monocristaux à partir de solutions.
- fig. 6 — molécule de thiourée et ses axes principaux d'inertie.
- fig. 7 — a — projection de la structure de la thiourée sur le plan (010) à 300°K.
b — projection de la structure de la thiourée sur le plan (010) à 120°K.
- fig. 8 — coefficient d'absorption de la thiourée à 80 et 300°K.
a — lame (001), le champ électrique de l'onde incidente est parallèle à la direction [100].
b — lame (001), le champ électrique est parallèle à la direction [010].
c — lame (010), le champ électrique est parallèle à la direction [001].
- fig. 9 — a et b — coefficient d'absorption de la thiourée à diverses températures, le champ électrique est parallèle à la direction [100].
- fig. 10 — coefficient d'absorption de la thiourée à 169 et 133°K, le champ électrique est parallèle à la direction [010].
- fig. 11 — coefficient d'absorption de la thiourée à 169 et 153°K, le champ électrique est parallèle à la direction [001].
- fig. 12 — variation de la fréquence des modes normaux de basses fréquences de la thiourée en fonction de la température de 80 à 300°K.
- fig. 13 — variation de la transmission d'une lame de thiourée en fonction de la température, le champ électrique est parallèle à la direction [100].
- fig. 14 — structure de la cellule élémentaire du phosphate diacide de potassium à 300°K.
- fig. 15 — transmission d'une lame (010) de phosphate diacide de potassium, le champ électrique est parallèle à la direction [001].
a — phase paraélectrique.
b — phase ferroélectrique.
- fig. 16 — a et b — transmission d'une lame (010) de phosphate diacide de potassium à 80 et 300°K, le champ électrique est perpendiculaire à la direction [001].
- fig. 17 — transmission d'une lame (001) de phosphate diacide de potassium à 80°K, le champ électrique est parallèle aux directions [100] et [010] de la structure ferroélectrique.
- fig. 18 — variation de la fréquence du mode mou et du coefficient d'amortissement en fonction de la température.
- fig. 19 — indice d'absorption du phosphate diacide de potassium.

- fig. 20 — variation de la constante diélectrique calculée $\epsilon_c(\omega)$ dans la phase paraélectrique.
- fig. 21 — a et b — représentation des modes ω_- (a) et ω_+ (b) d'après Kobayashi (73).
- fig. 22 — variation de la transmission d'une lame de phosphate diacide de potassium en fonction de la température.
a — le champ électrique est parallèle à la direction [001].
b — le champ électrique est perpendiculaire à la direction [001]
- fig. 23 — transmission d'une lame (010) de phosphate diacide de rubidium, le champ électrique est parallèle à la direction [001].
a — phase paraélectrique.
b — phase ferroélectrique.
- fig. 24 — transmission d'une lame (010) de phosphate diacide de rubidium d'épaisseur inférieure à $10\ \mu\text{m}$, le champ électrique est parallèle à la direction [001].
- fig. 25 — transmission d'une lame (010) de phosphate diacide de rubidium d'épaisseur inférieure à $10\ \mu\text{m}$, à 80 et 300°K, le champ électrique est perpendiculaire à la direction [001].
- fig. 26 — transmission d'une lame (001) de phosphate diacide de rubidium, à 80°K, le champ électrique est parallèle aux directions [100] et [010] de la structure ferroélectrique.
- fig. 27 — variation de la fréquence du mode mou en fonction de la température.
- fig. 28 — variation de la transmission d'une lame de phosphate diacide de rubidium en fonction de la température.
a — le champ électrique est parallèle à la direction [001].
b — le champ électrique est perpendiculaire à la direction [001].
- fig. 29 — a et b — transmission d'une lame de phosphate diacide de césium, le champ électrique est parallèle à une bissectrice des axes optiques.
- fig. 30 — transmission d'une lame de phosphate diacide de césium à 80 et 300°K, le champ électrique est perpendiculaire à une bissectrice des axes optiques.
- fig. 31 — transmission de la poudre de phosphate diacide de césium à 300°K.
- fig. 32 — variation de la transmission d'une lame de phosphate diacide de césium en fonction de la température, le champ électrique est parallèle à une bissectrice des axes optiques.
- fig. 33 — transmission d'une lame (010) de phosphate diacide d'ammonium, le champ électrique est parallèle à la direction [001].
- fig. 34 — transmission d'une lame (010) de phosphate diacide d'ammonium, le champ électrique est parallèle à la direction [100].
- fig. 35 — transmission d'une lame (010) de phosphate diacide d'ammonium d'épaisseur inférieure à $10\ \mu\text{m}$.
- fig. 36 — variation de la fréquence des modes de vibration de basses fréquences B_2 et E, en fonction de la température.
- fig. 37 — variation de la transmission d'une lame de phosphate diacide d'ammonium en fonction de la température.
a — le champ électrique est parallèle à la direction [001].

b — le champ électrique est perpendiculaire à la direction $[001]$.

fig. 38 — transmission d'une lame de nitrate de potassium, le champ électrique est parallèle à la direction $[001]$.

fig. 39 — transmission d'une lame de nitrate de potassium, le champ électrique est parallèle à la direction $[100]$ de la structure de la phase II.

fig. 40 — transmission d'une lame de nitrate de potassium, le champ électrique est parallèle à la direction $[010]$ de la structure de la phase II.

fig. 41 — variation de la transmission d'une lame de nitrate de potassium en fonction de la température.

INTRODUCTION

De nombreux composés possèdent la propriété de former des structures cristallines différentes suivant les conditions de température ou de pression dans lesquelles ils sont placés. La transition de phase entre deux structures solides est un phénomène connu et étudié depuis longtemps.

Actuellement les structures étant déterminées avec précision, le problème de la transition de phase est abordé d'un point de vue théorique et de nombreuses théories tentent de l'expliquer par la dynamique du réseau. La diffusion Raman et la spectroscopie infrarouge, permettant d'étudier certains des modes de vibration, sont susceptibles de jouer un rôle important dans l'explication de ce phénomène puisque la transition entre deux phases solides s'accompagne souvent d'une variation du groupe de symétrie de la structure, produisant dans les spectres de vibration des modifications importantes qu'il est possible de prévoir à l'aide de la théorie des groupes. Puisqu'ils sont intimement liés à la structure du cristal, les modes normaux de vibration de basses fréquences qui représentent les modes de réseau, sont beaucoup plus sensibles aux changements de structure que les modes normaux de hautes fréquences dus aux mouvements de déformation interne des ions ou des molécules. Aussi il nous a semblé intéressant d'entreprendre l'étude des modes normaux de vibration des cristaux subissant une transition de phase, par spectroscopie infrarouge dans les basses fréquences.

Nous nous sommes intéressés aux cristaux subissant une transition de phase ferroélectrique (59, 51, 20, 21, 22,). Dans ce mémoire nous étudions la transition de phase ferroélectrique et son influence sur les modes normaux du réseau, dans le but d'établir une relation entre cette transition de phase et la dynamique du réseau.

Nous avons choisi deux types différents de cristaux ferroélectriques. D'une part un cristal moléculaire dont les molécules portent un moment dipolaire permanent : la thiourée, et d'autre part des cristaux ioniques du type du phosphate diacide de potassium dans lesquels le moment dipolaire apparaît par la modification de la symétrie de la structure du cristal. Il est généralement admis que les cristaux étudiés subissent une transition de phase du type ordre—désordre à basse température, entre deux structures solides parfaitement connues. L'application des résultats de la théorie des groupes à ces structures permet de prévoir le nombre et le type des modes de vibration actifs dans chaque phase et d'interpréter les résultats de l'étude des spectres de vibration.

CHAPITRE I

Le phénomène de la ferroélectricité a été observé pour la première fois en 1921 par Valaseck (124) sur le sel de Seignette dont les propriétés diélectriques non usuelles avaient été décrites par Pockels en 1891. Jusqu'en 1950, seul a été découvert et étudié un nombre restreint de cristaux possédant cette propriété considérée longtemps comme un accident de la nature limité au sel de Seignette. Depuis cette date un travail de recherche intense a permis d'explorer ce vaste domaine de la physique du solide et a conduit à la découverte de nombreux cristaux ferroélectriques. Cependant la compréhension de ce phénomène général et son interprétation théorique sont encore à un stade initial.

Le second cristal ferroélectrique connu fut le phosphate diacide de potassium dont les propriétés ferroélectriques furent mises en évidence par Busch et Scherrer (25) en 1935. Ce cristal et ses isomorphes permirent à Onsager et Slater de proposer en 1939 la première théorie moléculaire de la ferroélectricité. Ils relièrent la transition subie par ces cristaux à l'ordre des liaisons par pont hydrogène, hypothèse vérifiée trente ans plus tard par la diffraction des neutrons. En 1943 on découvrit les propriétés diélectriques anormales du titanate de baryum, qui fut reconnu ferroélectrique quelques années plus tard par Wul (132) et von Hippel (64). En 1949 Devonshire proposa une théorie phénoménologique décrivant les propriétés de ce cristal. Actuellement plusieurs cristaux ferroélectriques de ce type sont connus. En 1951 Kittel proposa une théorie de l'antiferroélectricité, et la même année le premier cristal antiferroélectrique PbZrO_3 fut découvert. Depuis de nombreux cristaux ferroélectriques et antiferroélectriques ont été découverts, et de nombreux travaux théoriques ont tenté d'expliquer ce phénomène.

I – DEFINITION DE LA FERROELECTRICITE.

Un cristal ferroélectrique est une substance diélectrique dans laquelle il existe une direction telle que la relation qui lie la polarisation électrique dans le cristal et le champ électrique appliqué suivant cette direction est représentée par un cycle d'hystérésis (fig. 1).

Cette relation montre qu'en l'absence de champ électrique il existe une polarisation électrique dans le cristal dont la valeur est finie, c'est la polarisation spontanée dont la direction définit l'axe ferroélectrique. La polarisation spontanée est réversible, c'est-à-dire qu'elle peut prendre des valeurs de signe opposé quand on soumet le cristal à un champ électrique alternatif. L'expérience montre que lorsqu'on abaisse la température du cristal, la valeur de la polarisation spontanée augmente rapidement à partir de zéro à une température caractéristique, appelée température de Curie, et atteint une valeur maximum à basse température.

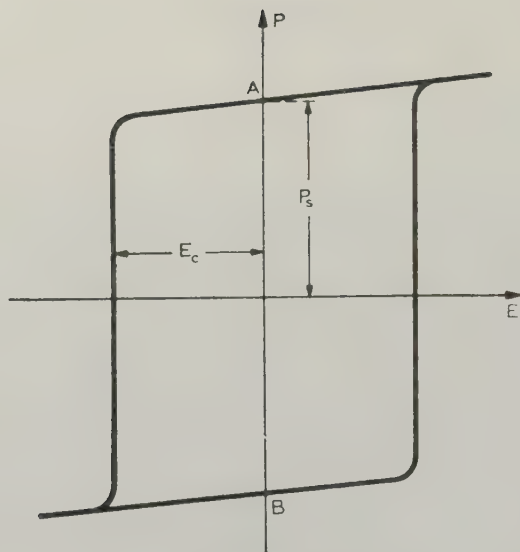


Figure 1 – Cycle d'hystérésis d'un cristal ferroélectrique

II – RELATION ENTRE LA FERROELECTRICITE ET LA STRUCTURE CRISTALLINE.

L'existence de la polarisation spontanée est une conséquence de la structure du cristal. Les moments dipolaires électriques élémentaires ont une résultante finie dans une direction déterminée pour dix classes seulement parmi les trente deux classes de symétrie des cristaux. Ces dix classes sont caractérisées par l'existence d'un axe polaire et l'absence de centre de symétrie.

La disparition de la polarisation spontanée à la température de Curie, indique le passage de la structure cristalline d'une classe polaire à une classe non polaire, le cristal subit une transition de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique. La transition se produit entre deux états solides, elle apparaît de façon réversible sans briser la structure puisqu'elle est due à un faible déplacement des atomes qui n'entraîne que de très faibles modifications du réseau. Le nombre des éléments de symétrie diminue au cours de la transition de la phase paraélectrique vers la phase ferroélectrique pour créer la polarisation spontanée.

La polarisation spontanée est due ou bien à la formation de dipôles par modification de la structure, ou bien à l'orientation de dipôles permanents. La relation étroite entre le changement de structure en fonction de la température et la variation de la polarisation spontanée, est mise en évidence par le fait que

l'apparition de la ferroélectricité peut être empêchée si la déformation du réseau à la température de transition est annulée par l'application de forces mécaniques qui conservent au cristal la structure de la phase paraélectrique.

Certains cristaux, qui possèdent une structure non polaire, subissent une transition de phase vers une structure de symétrie plus élevée lorsqu'on abaisse la température au dessous d'une température caractéristique. Ils sont appelés antiferroélectriques par analogie avec l'antiferromagnétisme. La transition de phase s'accompagne d'une forte variation de la constante diélectrique. Au dessus de la température de transition ils se comportent comme les cristaux ferroélectriques dans la phase paraélectrique, en dessous il n'apparaît aucune polarisation spontanée. L'étude de la structure de la phase de basse température par diffusion des rayons X, montre l'existence d'une superstructure composée de deux sous-réseaux de polarisation opposée, ces deux sous-réseaux existent au-dessus de la température de transition mais ils ne sont pas polaires.

III – PROPRIETES GENERALES DES CRISTAUX FERROELECTRIQUES. (84, 68, 66, 86, 45, 24).

Plusieurs mécanismes sont responsables de l'apparition de la polarisation spontanée à la température de Curie. Dans certains cristaux, la diminution du nombre des éléments de symétrie du cristal entraîne une déformation de groupements atomiques qui crée les dipôles élémentaires. Les liaisons par pont hydrogène orientent ces dipôles de façon ordonnée, créant la même déformation dans chaque groupe, d'où une résultante finie dans la direction de l'axe polaire. Dans d'autres cristaux ferroélectriques du type pérovskite, c'est le déplacement de l'ion central des octaèdres formés par les atomes d'oxygène (par exemple Ti^{4+} dans le cas du titanate de baryum) qui crée les dipôles élémentaires. Dans le premier cas la transition est du type ordre-désordre, dans le second cas du type déplacement. Dans la phase ferroélectrique, les dipôles élémentaires s'orientent de façon à constituer des domaines qui sont des régions du cristal constituées de nombreux dipôles de même orientation. La direction de la polarisation varie d'un domaine à l'autre. Pour le plus grand nombre des cristaux ferroélectriques les domaines n'ont que deux états stables, ils sont antiparallèles, pour les autres les domaines peuvent s'orienter suivant plusieurs axes équivalents dans la phase paraélectrique, dans ce cas les domaines sont orientés à 90° les uns des autres dans la phase ferroélectrique.

1 – Variation de la constante diélectrique.

La disparition de la polarisation spontanée s'accompagne d'une variation intense de la constante diélectrique statique ϵ_s mesurée dans la direction de l'axe ferroélectrique, à la température de Curie elle passe par un maximum étroit de valeur très élevée, alors que dans les autres directions du cristal elle ne subit pas de variation et conserve une valeur faible. Cette anomalie met en évidence la possibilité qu'ont certains ions d'être facilement déplacés à la température de Curie par l'application d'un champ électrique.

Au-dessus de la température de Curie, la constante diélectrique ϵ_s suit la loi de Curie-Weiss : $\epsilon_s = \epsilon_0 + \frac{C}{T - T_0}$ dans laquelle ϵ_0 est une constante indépendante de la température qui peut être souvent négligée, C est la constante de Curie et T_0 la température de Curie-Weiss. La valeur de T_0 est différente de celle de T_C température de Curie. T_0 est la température à laquelle l'inverse de la constante diélectrique coupe l'axe des températures quand on représente $1/\epsilon$ en fonction de T . Pour les cristaux ferroélectriques qui subissent une transition du premier ordre les valeurs de T_0 et T_C sont différentes, alors qu'elles sont pratiquement confondues pour ceux qui subissent une transition du deuxième ordre.

2 — Effet piézoélectrique.

L'existence de l'axe polaire dans la phase ferroélectrique entraîne que tous les ferroélectriques sont piézoélectriques. Si la structure de la phase paraélectrique permet au cristal d'être piézoélectrique, les constantes de piézoélectricité subissent une variation à la transition. Cela signifie qu'une variation de la structure obtenue par une pression mécanique est reliée à la formation de moments dipolaires électriques.

3 — Effet pyroélectrique.

L'effet pyroélectrique est déterminé par les charges qui apparaissent sur les faces perpendiculaires à l'axe polaire quand la température d'un cristal pyroélectrique varie. Cet effet est très intense dans les cristaux ferroélectriques, car il est proportionnel à la variation de la polarisation spontanée.

La variation de température peut être créée par l'exposition du cristal à une forte lumière modulée, les radiations sont absorbées, ce qui produit l'élévation de température du cristal, donc un signal pyroélectrique. Le courant pyroélectrique est défini par la relation $i = \frac{dP_s}{dt} = \left(\frac{\partial P_s}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)$ où T est la

température et t le temps. Soit f la fraction de dipôles orientés par le champ électrique, la polarisation est $f \cdot P_s$. La polarisation dans le cristal est $P = P_s (2f - 1)$ d'où $i = \frac{dP}{dt} = \frac{dT}{dt} \left[(2f - 1) \frac{dP_s}{dT} \right]$ en négligeant $\frac{df}{dt}$ parce que la fluctuation due à la température est faible. La mesure du courant électrique est très utile pour la détermination de l'état de polarisation du cristal sans qu'il soit nécessaire de lui faire parcourir un cycle d'hystérésis. C'est sur cette propriété que repose le principe des détecteurs pyroélectriques mis au point au laboratoire (55).

4 — Effet électrooptique.

La variation de symétrie à la transition produit une polarisation intense d'où résulte une variation de l'indice de réfraction des cristaux ferroélectriques

dans cette direction. Par ailleurs dans la phase paraélectrique on observe un effet électrooptique intense, alors que dans la phase ferroélectrique c'est une variation spontanée de la biréfringence.

5 — Chaleur latente de transition et chaleur spécifique.

La disparition de la polarisation à la transition et le changement de structure nécessitent une variation de l'énergie interne du cristal et entraînent une anomalie de chaleur spécifique à la température de Curie.

Si le changement de structure et la disparition de la polarisation spontanée se produisent brutalement, la transition est du premier ordre ; elle est accompagnée de l'existence d'une chaleur latente et d'une variation de volume. Si au contraire les variations se produisent lentement, la transition est du deuxième ordre, elle est accompagnée d'un pic de chaleur spécifique. Il est cependant très difficile de préciser la nature de la transition sur ces seules observations. L'intégration de l'aire sous la courbe représentant l'anomalie de chaleur spécifique permet de calculer la chaleur de transition qui est égale à l'énergie associée à la variation de la polarisation spontanée.

6 — Propriétés infrarouges des cristaux ferroélectriques.

Depuis de nombreuses années, l'étude des propriétés des cristaux ferroélectriques dans le proche infrarouge a intéressé les chercheurs (86, 12). Si les résultats obtenus n'ont pas apporté beaucoup de lumière sur l'origine de la ferroélectricité, ils ont toutefois permis de préciser les structures de part et d'autre de la transition de phase. Dans le proche infrarouge ces études ont montré l'apparition des vibrations liées au changement de structure.

Une importance nouvelle a été donnée à ces recherches par l'apparition de théories dues à Anderson (2) et Cochran (33). Ce dernier tente de traiter le problème de la ferroélectricité par un modèle de dynamique du réseau. Cette idée s'est révélée fructueuse en particulier pour les cristaux du type perovskite. Cochran suppose qu'il existe un mode optique transversal dont la fréquence dépend de la température par l'intermédiaire d'un terme d'interaction coulombienne à long rayon d'action. Ce mode de vibration appelé mode ferroélectrique ou mode mou, apparaît instable et possède une fréquence qui tend vers zéro quand la température du cristal tend vers la température de Curie par valeurs supérieures. Ceci se traduit dans le cristal par l'équilibre des forces à long rayon d'action dues au champ de Lorentz par les forces de rappel à court rayon d'action provenant des atomes immédiatement voisins. Selon la théorie de Cochran le mode mou est responsable du comportement ferroélectrique du cristal. Aussi ces dix dernières années de nombreuses études théoriques et expérimentales ont été menées pour tenter d'expliquer l'origine de la ferroélectricité, déplaçant le champ d'investigation de l'infrarouge proche vers l'infrarouge lointain.

IV – THEORIES DE LA FERROELECTRICITE.

Il n'existe pas une théorie de la ferroélectricité comme il en existe une du ferromagnétisme. La raison de cette différence est qu'il est possible de décrire les propriétés des ferromagnétiques à l'aide de quelques paramètres microscopiques seulement, alors que cela est impossible dans le cas des ferroélectriques car il est nécessaire de considérer trop de paramètres microscopiques différents agissant seuls ou ensemble pour réaliser un modèle expliquant ce phénomène.

Une explication théorique satisfaisante des phénomènes caractérisant la transition ferroélectrique tels que la chaleur latente de transition, les anomalies des coefficients électrooptiques, les effets des contraintes mécaniques et du champ électrique sur la température de transition, est donnée par le modèle développé par Cady (27) et Devonshire (42). Dans ce modèle la fonction énergie libre du cristal a la même forme dans les deux phases, et elle peut être développée en série de puissances paires de la polarisation P . Supposant a priori que la ferroélectricité est d'origine diélectrique, cette théorie ne donne qu'une description macroscopique du phénomène et n'explique pas son origine.

Essayant de relier les paramètres macroscopiques et microscopiques Cochran (33) a développé une théorie de la ferroélectricité en termes de vibrations du réseau. Ces vibrations jouent un rôle très important dans la compréhension du mécanisme des transitions de phase, car elles sont liées étroitement à tout changement de la structure cristalline, or la ferroélectricité est avant tout due à une transition de phase entre deux structures différentes.

Il existe de nombreuses autres théories qui expliquent la ferroélectricité comme une conséquence des interactions à court et à long rayon d'action. Aucune ne permet de donner une explication générale du phénomène, mais chacune explique un aspect particulier de ce phénomène général.

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les méthodes expérimentales permettant d'étudier les vibrations du réseau cristallin sont nombreuses, les plus importantes sont l'absorption ou la réflexion de la lumière dans le domaine de l'infrarouge lointain, et la diffusion de la lumière par effet Raman.

L'absorption et la réflexion de la lumière sont étudiées soit par spectrométrie à réseau, soit par interférométrie de Fourier (60). Les deux techniques permettent d'atteindre de très faibles nombres d'onde par centimètre (jusqu'à 10 cm^{-1} et au delà).

La diffusion de la lumière utilisant une fréquence d'excitation du domaine visible, permet d'étudier la même gamme de fréquences. Ces techniques fournissent un moyen d'étude des phonons de très faible vecteur d'onde situés au voisinage du centre de la zone de Brillouin ; elles sont complémentaires pour la détermination de tous les modes de vibration d'un cristal.

L'objet de notre travail est l'étude des vibrations de réseau par absorption infrarouge, en lumière polarisée, dans le domaine de fréquence qui s'étend de 10 à 250 cm^{-1} . Cette étude a été réalisée à l'aide d'un spectromètre à réseau construit au laboratoire (54), après que l'intérêt des spectromètres de petites dimensions, dans l'état actuel de la technique, eut été montré (52). Cet appareil original a donné naissance à un spectromètre infrarouge commercialisé par la firme Cameca sous le nom de : Spectromètre Infrarouge Lointain SI 36. Depuis sa réalisation (54), cet appareil a subi de nombreuses modifications. Nous avons accru ses possibilités et nous l'avons parfaitement adapté à notre étude.

A — DESCRIPTION DU SPECTROMETRE.

1 — Le spectromètre adapté à notre travail, permet l'étude en lumière polarisée de la transmission d'échantillons monocristallins de 10 à 600 cm^{-1} à différentes températures. Le système optique à simple faisceau, la source et le récepteur sont placés à l'intérieur d'une enceinte, dans laquelle nous maintenons une pression de 10^{-2} mm de mercure à l'aide d'une pompe à palettes afin d'éliminer l'absorption de la vapeur d'eau atmosphérique très importante dans tout le domaine infrarouge.

La source est une lampe à vapeur de mercure du type HPK 125 W Philips, alimentée en courant alternatif ; le faisceau lumineux qu'elle émet est modulé pour permettre la détection des radiations monochromatiques dispersées par le réseau échelle utilisé dans l'ordre un, par le détecteur pneumatique de Golay qui en mesure l'intensité. La variation de volume de la cellule à gaz du récepteur transformée en tension électrique est amplifiée puis appliquée aux bornes d'un enregistreur.

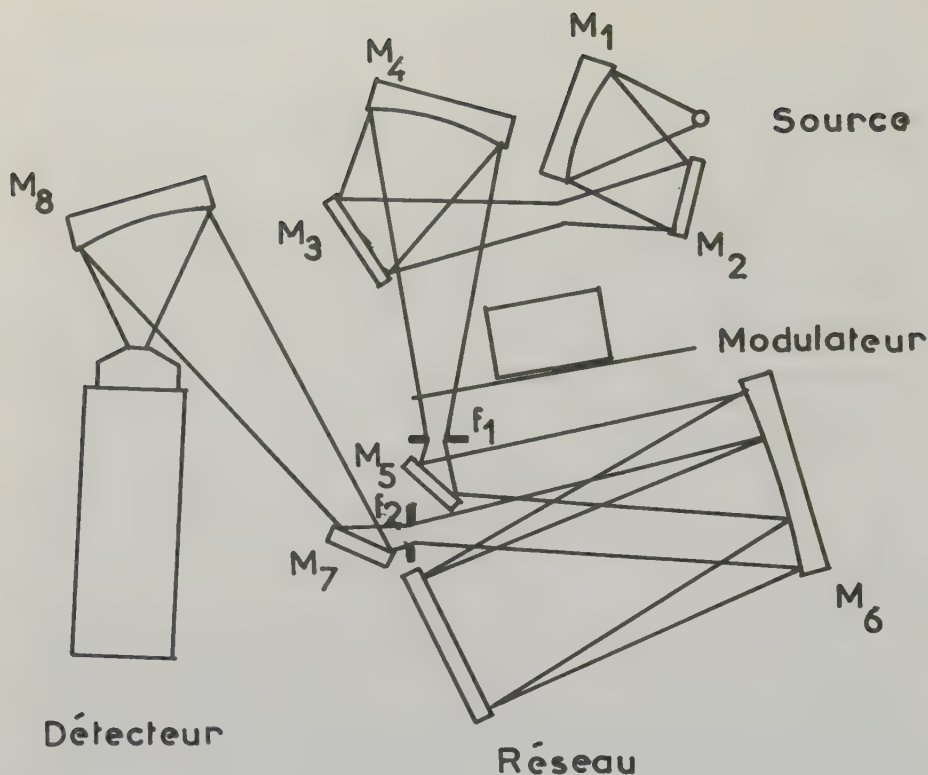


Figure 2 — Schéma de la partie optique du spectromètre.

2 — Filtrage.

Le spectre d'émission étendu de la lampe à vapeur de mercure rend indispensable la mise au point d'un filtrage efficace pour chaque domaine spectral d'étude; le filtrage a pour but d'éliminer les radiations de courtes longueurs d'onde n'appartenant pas au spectre du premier ordre du réseau disperser. La conception de la partie optique du spectromètre permet l'utilisation de filtres par réflexion en M₂, M₃, M₅, M₇, (fig 2). Le monochromateur est un monochromateur à réseau du type de Littrow. Suivant le domaine d'étude, nous utilisons comme filtre des miroirs dépolis ou brillants pour les longueurs d'onde inférieures à $80 \mu\text{m}$, et des réseaux échelette pour les longueurs d'onde supérieures à $80 \mu\text{m}$. Les réseaux échelette utilisés comme filtre sont placés de telle façon que le plan d'incidence soit perpendiculaire au plan de section principale (53). Nous pouvons ajouter aux filtres par réflexion des filtres par transmission : polyéthylène noir, mousse de polystyrène expansé, halogénures alcalins ou quartz (57) pour rendre le filtrage plus efficace.

Nous avons réalisé une étude particulière sur le filtrage à l'aide de réseaux échelette (18) dans laquelle nous avons mis au point un filtrage efficace n'utilisant que des filtres par réflexion pour les domaines de 80 à $150\text{ }\mu\text{m}$ et 500 à $900\text{ }\mu\text{m}$. Nous avons montré que le rapport signal sur bruit est dans ce cas multiplié par un facteur de l'ordre de $2,5$ quand on compare ce filtrage à un autre qui n'utilise pas systématiquement les réseaux échelette. Aussi nous avons mis à profit les enseignements de cette étude pour séparer les divers domaines spectraux nécessaires à notre travail. Pour ceci nous utilisons des réseaux échelette de pas voisins de celui du diperseur, évitant le plus possible les filtres par transmission qui absorbent beaucoup d'énergie.

Le domaine de longueur d'onde mis au point s'étend de 20 à $900\text{ }\mu\text{m}$, nous l'explorons à l'aide de six réseaux dont les pas sont $21\text{ }\mu\text{m}$, $40\text{ }\mu\text{m}$, $80\text{ }\mu\text{m}$, $125\text{ }\mu\text{m}$, $250\text{ }\mu\text{m}$, $500\text{ }\mu\text{m}$. Dans tout le domaine nous utilisons du polyéthylène noir pour éliminer les radiations lumineuses visibles et l'infrarouge de très courte longueur d'onde.

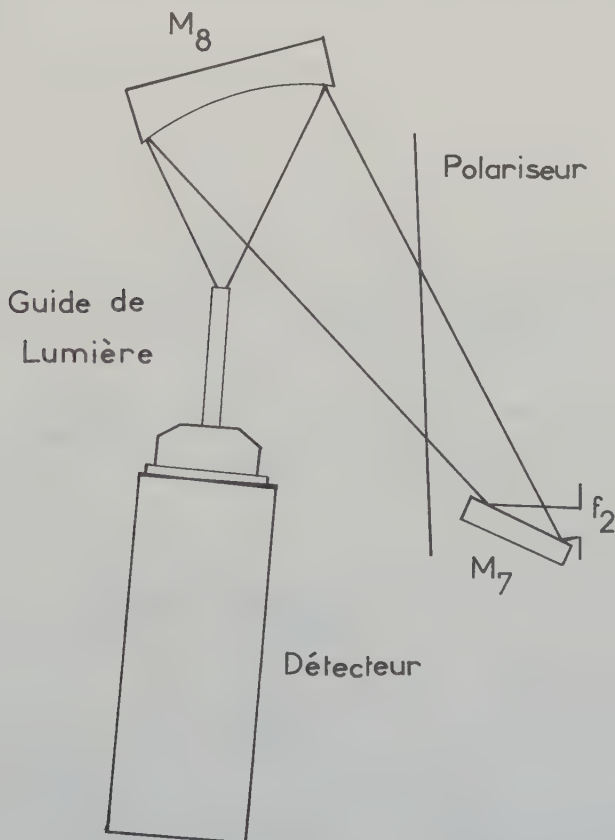


Figure 3 — Place du polariseur et du guide de lumière.

3 — Polariseur.

L'étude des vibrations de réseau a été réalisée sur des monocristaux, dans lesquels nous avons repéré les directions cristallographiques caractéristiques. Afin de déterminer avec précision la polarisation des vibrations nous avons adapté un polariseur au spectromètre. Un réseau disperseur utilisé dans le premier ordre polarise partiellement la lumière qu'il réfléchit, en favorisant la composante du champ électrique perpendiculaire à ses traits (91), il est donc nécessaire que le polariseur transmette cette composante. Parmi les nombreuses possibilités de polariser les radiations infrarouges, nous avons choisi et adapté au spectromètre la technique décrite et utilisée par J.M. Munier (90).

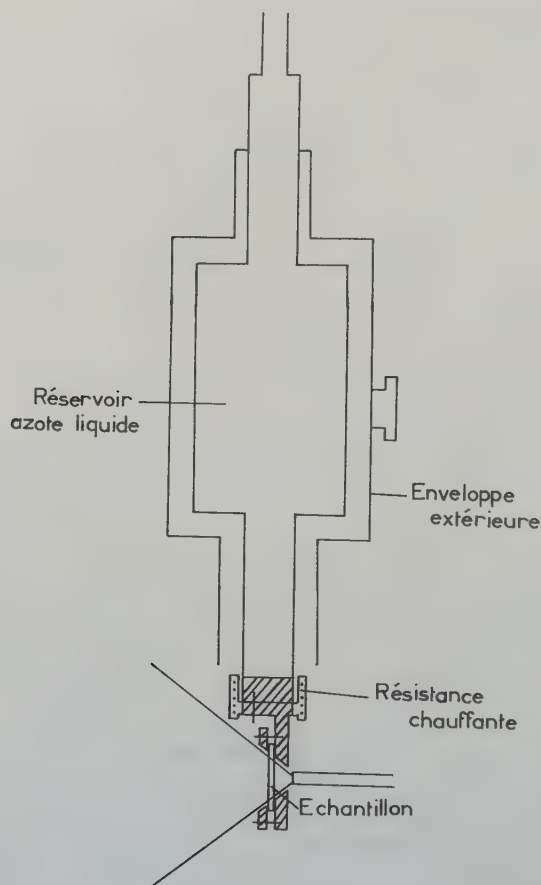


Figure 4 — Schéma du cryostat.

Dix feuilles de polyéthylène de 30μ m d'épaisseur sont tendues sur des cadres métalliques. L'assemblage de ces lames forme le polariseur que nous plaçons sur le faisceau lumineux à la sortie du monochromateur entre les miroirs M7 et M8 (fig.3). L'ensemble fait un angle de 35° avec l'axe moyen du faisceau, ce qui correspond à l'incidence de Brewster pour le matériau choisi ($n=1,5$; $\text{tg } 55^\circ=1,5$). Le plan des feuilles de polyéthylène est vertical, le champ électrique du faisceau transmis vibre dans le plan horizontal (90°), composante favorisée par la polarisation du réseau disperseur (53). La transmission du polariseur est satisfaisante et la polarisation de la lumière excellente voisine de 100 %, nous l'avons vérifié au cours de l'étude des vibrations du quartz (57).

4 – Cryostat.

La possibilité de refroidir l'échantillon à la température de l'azote liquide et même de l'hélium liquide présente un grand intérêt pour l'étude des vibrations de réseau. Cette technique a été développée au laboratoire (60), où plusieurs spectromètres sont équipés de tels cryostats. Le but de notre travail étant l'étude des modifications apportées aux vibrations de réseau par la transition ferroélectrique, nous avons mis au point un cryostat qui permet d'obtenir une température stable de part et d'autre des températures de transition.

a) Place du cryostat dans le spectromètre.

Afin d'éviter toute biréfringence accidentelle due à la position de l'échantillon entre le réseau disperseur et le polariseur, nous avons placé le cryostat entre le miroir convergent M8 et le récepteur (fig. 3). Ainsi placé l'échantillon n'est traversé que par des radiations monochromatiques polarisées. Pour réaliser cela, nous avons déplacé le récepteur de Golay (fig. 3) et introduit un guide de lumière de 5 cm de longueur, qui reçoit la lumière issue de l'échantillon et la conduit dans la cellule à gaz. Cette méthode ne fait pas prendre beaucoup d'énergie, le rendement du guide de lumière est excellent et l'échantillon n'est pas chauffé par l'énergie émise par la source.

b) Description du cryostat.

La conception du cryostat est très classique (fig. 4) (60) : une enveloppe extérieure en laiton, un réservoir central en acier inoxydable pour recevoir l'azote liquide, un bloc de cuivre, porte-échantillon amovible, fixé au réservoir à l'aide de trois vis d'acier inoxydable. Le guide de lumière a une de ses extrémités au centre de l'ouverture circulaire réalisée dans le porte-échantillon au point de convergence du faisceau issu du miroir M8 (fig.3), la seconde est en contact avec la fenêtre de la cellule à gaz du récepteur de Golay.

L'enveloppe extérieure du cryostat, reliée à la cuve du spectromètre à l'aide d'une flasque de duralumin et de deux joints réalise un ensemble étanche. Cet ensemble est relié à un groupe de pompage constitué d'une pompe primaire à palette et d'une pompe secondaire à diffusion de mercure à grand débit. Le

groupe de pompage permet d'obtenir un vide de 10^{-3} Torr. Ce vide est suffisant pour introduire l'azote liquide dans le cryostat, sans faire se condenser les gaz résiduels sur l'échantillon. Il est toutefois indispensable d'entretenir le vide, étant donné le grand volume où doit régner une très basse pression. La pompe secondaire est reliée à l'enceinte à vider par l'intermédiaire d'un piège à azote liquide, empêchant toute introduction de mercure sur les éléments optiques du spectromètre et sur les parties froides du cryostat.

c) Porte-échantillon à température variable.

Ce cryostat ainsi réalisé ne permet de travailler qu'à deux températures différentes : température ambiante et température de l'azote liquide. Ce n'est pas suffisant pour l'étude des transitions ferroélectriques. Pour remédier à ce défaut, nous avons mis au point un dispositif de régulation de température nous permettant d'obtenir une température stable à mieux qu'un degré près à toute valeur comprise entre 80°K et 450°K . Pour obtenir la température désirée nous réalisons l'équilibre de deux sources thermiques, une source froide à température constante et une source chaude dont nous pouvons faire varier la température.

Le réservoir d'azote liquide joue le rôle de source froide à température constante ($77,2^{\circ}\text{K}$), la source chaude est constituée par une résistance de $25\ \Omega$, bobinée autour du porte échantillon, alimentée par une alimentation de tension stabilisée. Ces sources de température sont isolées par un joint de téflon rendant les échanges thermiques très lents et permettant d'obtenir un équilibre stable. L'augmentation de la puissance thermique dissipée dans la résistance apporte des calories à la source froide, nous obtenons rapidement un équilibre stable. La température de l'échantillon est repérée à l'aide d'un thermocouple cuivre-constantan fixé sur le bloc de cuivre porte-échantillon à côté de l'échantillon. L'étalonnage du thermocouple a été réalisé à l'aide des températures caractéristiques : ébullition de l'azote liquide $77,2^{\circ}\text{K}$, solidification de l'éthanol $155,7^{\circ}\text{K}$, sublimation de la neige carbonique 196°K , fusion de la glace fondante 273°K et eau bouillante à 373°K sous la pression atmosphérique.

5 — Performances de l'appareil.

Le domaine de longueur d'onde dans lequel nous permet de travailler le spectromètre s'étend de 15 à $900\ \mu\text{m}$; au delà de $700\ \mu\text{m}$ le bruit de l'ensemble électronique est important par rapport au signal car l'énergie émise par la lampe à vapeur de mercure est très faible. Nous explorons ce domaine à l'aide de six réseaux disperseurs.

La résolution spectrale est satisfaisante sur l'ensemble du domaine et bien adaptée à notre étude. Sa valeur se calcule à l'aide de la formule $R = \frac{F \tan \theta}{\Delta x} = \frac{\dot{\nu}}{\Delta \dot{\nu}}$ (52) où F est la distance focale du miroir M_6 , $15\ \text{cm}$ dans le cas présent, θ l'angle du faisceau sur le réseau disperser, et Δx la largeur des fentes f_1 et f_2 du spectromètre. La résolution dépend de l'angle d'incidence sur le réseau, un

calcul rapide dans les différents domaines montre qu'elle varie de 1 cm^{-1} à quelques cm^{-1} dans les plus mauvaises conditions. L'expérience montre que la résolution pratique du spectromètre, compte tenu de la constante de temps électronique, n'est jamais inférieure à la moitié de la valeur donnée par la formule théorique. Les maximums d'absorption sont déterminés avec une précision de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ lorsqu'ils sont très étroits.

L'ensemble détection-amplification subit de légères fluctuations au cours du temps surtout à cause des variations de la température ambiante. Il est donc nécessaire de se placer le plus possible dans les mêmes conditions pour enregistrer l'énergie de référence et l'énergie que transmet l'échantillon. Il y a ainsi une légère incertitude sur la transmission d'un échantillon, de l'ordre de $\pm 5\%$.

Ainsi amélioré ce spectromètre a permis l'étude de la transmission d'échantillons monocristallins en lumière polarisée de 15 à $900 \mu\text{m}$ à une température choisie entre 80°K et 450°K . Les études que nous avons réalisées (17 – 22, 57 – 59, 51) nous ont conduit à de nombreux résultats originaux ; une partie de ceux-ci forme la matière de ce mémoire.

B – PREPARATION DES ECHANTILLONS.

L'étude de l'influence de la transition ferroélectrique sur les vibrations de réseau implique que soient repérées avec précision les directions caractéristiques du cristal. Ceci n'est possible que si les corps étudiés sont monocristallins. Il était donc indispensable de posséder des monocristaux pour mener à bien notre étude. La difficulté de les trouver dans le commerce nous a conduit à préparer nous-même tous les monocristaux nécessaires à notre travail. Pour cela nous avons utilisé une méthode développée au laboratoire : évaporation lente à température constante d'une solution saturée du produit (108, 134).

1 – Méthode de préparation des monocristaux.

La solution est préparée à partir du produit commercial de grande pureté et d'un solvant approprié. Elle est placée après filtrage dans un réacteur (fig.5) et maintenue à sa température d'équilibre par un thermostat constitué d'une cuve de vingt litres remplie d'eau, dont la température est réglée par une résistance chauffante et un thermomètre à contact. L'agitation permanente de la solution saturée évite la création d'un gradient de concentration et maintient une concentration homogène dans la solution. Une ouverture pratiquée dans le couvercle du réacteur permet de régler l'évaporation du solvant. (fig. 5).

L'introduction dans la solution saturée d'un petit cristal suspendu à l'agitateur déplace l'équilibre. La solution s'appauvrit en soluté au profit du germe qui se développe lentement grâce à l'évaporation du solvant (108).

Nous avons préparé les germes par évaporation d'une solution du produit à la température ambiante. Parmi les petits monocristaux obtenus nous avons soigneusement sélectionné ceux qui avaient les formes les plus parfaites et les dimensions les plus petites. La préparation des germes est très importante car c'est du germe que dépend la perfection du cristal.

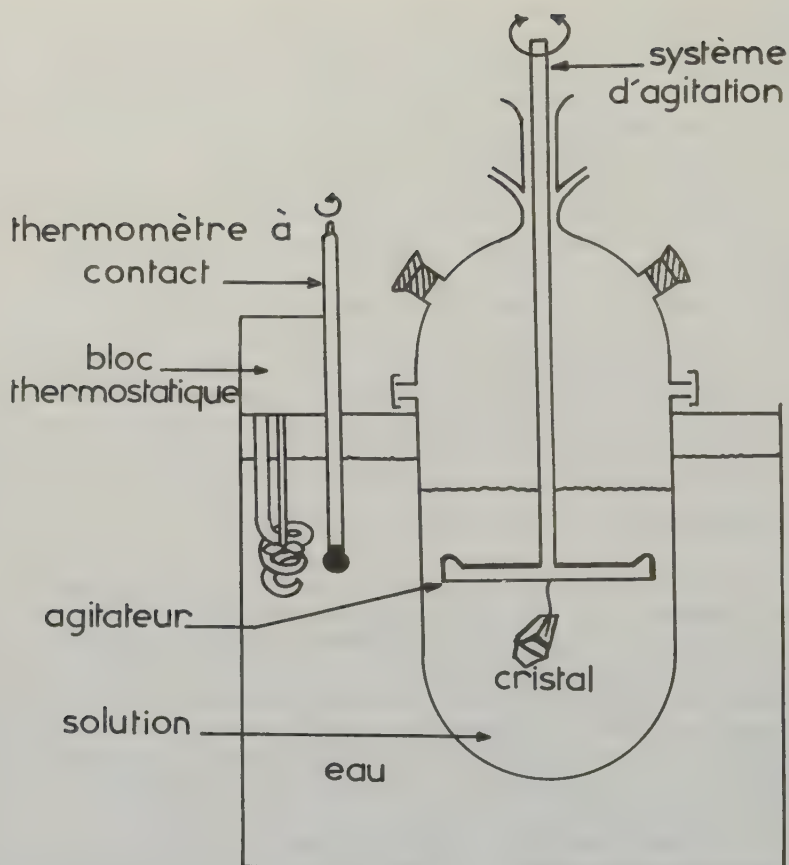


Figure 5 — Dispositif de fabrication de monocristaux à partir de solutions.

Cette méthode présente l'avantage de produire des monocristaux de grandes dimensions, sur lesquels les faces naturelles sont développées, permettant une orientation aisée du cristal et un repérage facile des directions caractéristiques. Après quelques semaines d'évaporation lente du solvant, les monocristaux atteignent une taille de plusieurs centimètres dans les trois directions.

Il est nécessaire d'adapter cette technique à chaque cristal. Il faut choisir un solvant et une température de saturation favorisant une évaporation lente ou rapide. De plus il est parfois nécessaire de rechercher les meilleures conditions de croissance du monocristal par la présence d'impuretés dans la solution ou par un pH déterminé. Nous avons utilisé l'eau distillée comme solvant des cristaux que nous avons préparés, la seule exception a été l'utilisation de l'alcool méthylique pour préparer les monocristaux de thiourée.

Monocristaux préparés

Nom	Formule	Solvant	Température de transition °K.
Thiourée	SC (NH ₂) ₂	alcool méthylique	169
Sulfate de Glycocolle	(NH ₂ -CH ₂ -COO) ₃ H ₂ SO ₄	eau distillée	321
Séleniate de Glycocolle	(NH ₂ -CH ₂ -COO) ₃ H ₂ SeO ₄	"	295
Sel mixte de Sulfate et Séleniate de Glycocolle		"	
Phosphate de Potassium	KH ₂ PO ₄	"	123
Phosphate d'ammonium	NH ₄ H ₂ PO ₄	"	148
Phosphate de Rubidium	Rb H ₂ PO ₄	"	147
Phosphate de Césium	Cs H ₂ PO ₄	"	159
Ferrocyanure de Potassium	Fe (CN) ₆ K ₄ , 3H ₂ O	"	251
Nitrate de Potassium	KNO ₃	"	397

2 — Orientation, taille, préparation de l'échantillon à étudier.

Les monocristaux que nous avons préparés ont une taille suffisante pour permettre la préparation des lames minces nécessaires à l'étude des spectres de vibration. La durée de la croissance d'un monocristal est fonction de la vitesse d'évaporation du solvant sans qu'apparaissent de neiges, les monocristaux que nous avons utilisés au cours de notre étude ont atteint des dimensions comprises entre 5 et 10 cm au cours d'une période s'étendant de plusieurs semaines à plusieurs mois.

Les faces naturelles d'un monocristal préparé par évaporation sont facilement repérables. La direction de l'axe ferroélectrique est connue avec précision. Après orientation du monocristal nous le fixons sur le chariot d'une scie à fil pour tailler les lames nécessaires, d'une épaisseur de l'ordre du millimètre. Après avoir poli une face et orienté la lame à l'aide du microscope polarisant, nous la fixons avec de la paraffine, du côté de la face polie, sur une lame de quartz de 16 X 16 mm² et de 2 mm d'épaisseur. Dans un premier temps la lame de quartz sert à amincir le cristal jusqu'à l'épaisseur désirée, et dans un second temps de porte-échantillon.

Les cristaux ferroélectriques sont très absorbants dans le domaine des longueurs d'onde de notre étude, nous avons poli les lames jusqu'à ce qu'elles aient une épaisseur comprise entre 10 et 100 μm, suivant le cas particulier de chaque produit. La lame de monocristal fixée sur quartz est usée à l'aide d'émeri de plus en plus fin jusqu'à ce que soit obtenue l'épaisseur satisfaisante. Le polissage est achevé sur de la soie imprégnée d'alumine. Cette face est alors recouverte de vaseline sur laquelle est appliquée une seconde lame de quartz identique à la première. L'échantillon est monté sur le porte-échantillon du cryostat, sur lequel il est serré à l'aide d'une contreplaque de cuivre.

Les lames de quartz utilisées pour maintenir l'échantillon ont une transmission satisfaisante dans tout le domaine d'étude au delà de $40\text{ }\mu\text{ m}$ (57); leur utilisation a un double but, d'une part permettre les échanges thermiques entre le cryostat et l'échantillon grâce à la conductibilité thermique du quartz, et d'autre part éliminer les longueurs d'onde inférieures à $40\text{ }\mu\text{ m}$ (57). L'utilisation de ce procédé a toujours donné satisfaction au laboratoire, cependant il n'est pas utilisable pour une étude dans l'infrarouge moyen aux longueurs d'onde inférieures à $40\text{ }\mu\text{ m}$, où ce support doit être remplacé par des lames de silicium ou de bromure de potassium.

CHAPITRE III

THIOUREE

La thiourée tient une place particulière parmi les cristaux ferroélectriques car jusqu'à la découverte récente de la ferroélectricité de l'acide chlorhydrique, elle était le seul cristal moléculaire à présenter cette propriété, résultant non du déplacement d'un ion à l'intérieur de la maille mais d'une orientation des dipôles permanents portés par les molécules.

En 1956 Solomon (112) a été le premier à mettre en évidence l'apparition de la ferroélectricité en-dessous de 169°K . L'étude de la variation de la constante diélectrique et de la polarisation spontanée en fonction de la température de 90 à 300°K réalisée par Goldsmith et White (50) explique comment la polarisation spontanée apparaît en-dessous de 169°K et montre l'existence de trois anomalies de la constante diélectrique à 169 , 177 et 202°K séparant des phases différentes dont deux sont ferroélectriques. Ils définissent ainsi cinq régions :

région I en-dessous de 169°K	phase ferroélectrique
région II de 169 à 176°K	phase non polaire
région III de 176 à 180°K	phase ferroélectrique
région IV de 180 à 202°K	phase non polaire
région V au-dessus de 202°K	phase paraélectrique.

I – STRUCTURE.

La structure du cristal de thiourée à la température ordinaire a été déterminée pour la première fois par Wyckoff et Corey en 1932 (133), puis par Kunchur et Truter (76, 121) par diffraction des rayons X, une étude récente par diffraction des neutrons (44) confirme les résultats précédents. A 300°K la thiourée cristallise dans le système orthorhombique, elle possède le groupe de symétrie Pnma (D_{2h}^{16}). Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a=7,655 \text{ \AA}$;

$b=8,537 \text{ \AA}$; $c=5,520 \text{ \AA}$ il y a quatre molécules par maille (44).

Goldsmith et White (50) ont déterminé la structure du cristal à 120°K par diffraction des rayons X, leurs résultats ont été confirmés récemment (44). A 120°K la structure de la thiourée est encore orthorhombique avec quatre molécules par maille, le groupe de symétrie est P_{21}ma (C_{2v}^2), les paramètres sont : $a=7,516 \text{ \AA}$; $b=8,519 \text{ \AA}$; $c=5,494 \text{ \AA}$

Il n'existe pas d'étude cristallographique précise des trois autres régions, dans lesquelles la structure reste orthorhombique (28).

1 — Structure de la molécule de thiourée.

La molécule de thiourée joue un rôle important dans la structure du cristal et dans l'interprétation de ses propriétés diélectriques. Les atomes lourds S, C et les deux atomes d'azote forment un plan dans lequel se trouvent deux atomes d'hydrogène H_1 et $H_{1'}$, les deux autres atomes H_2 et $H_{2'}$, s'écartent un peu de ce plan (fig.6). La molécule se présente donc comme un ensemble plan de dimensions invariables avec la température, formant un tout rigide à basse température, alors qu'à température ordinaire la molécule perd un peu de sa rigidité (44). Cette molécule possède un moment dipolaire électrique permanent dirigé suivant la liaison S—C, sa valeur mesurée dans une solution de dioxanne est 4,86 Debyes (75), cependant dans le cristal cette valeur est un peu différente à cause de l'action du champ interne sur la molécule. La figure 6 représente les axes principaux d'inertie de la molécule, G en est le centre de gravité. L'axe Gx est dirigé suivant la liaison S—C, l'axe Gy est parallèle à la direction NN' et Gz perpendiculaire au plan de la molécule.

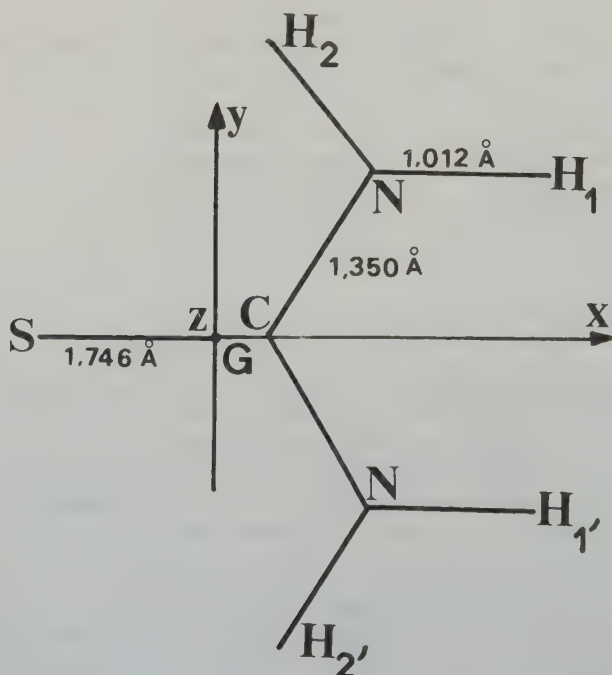
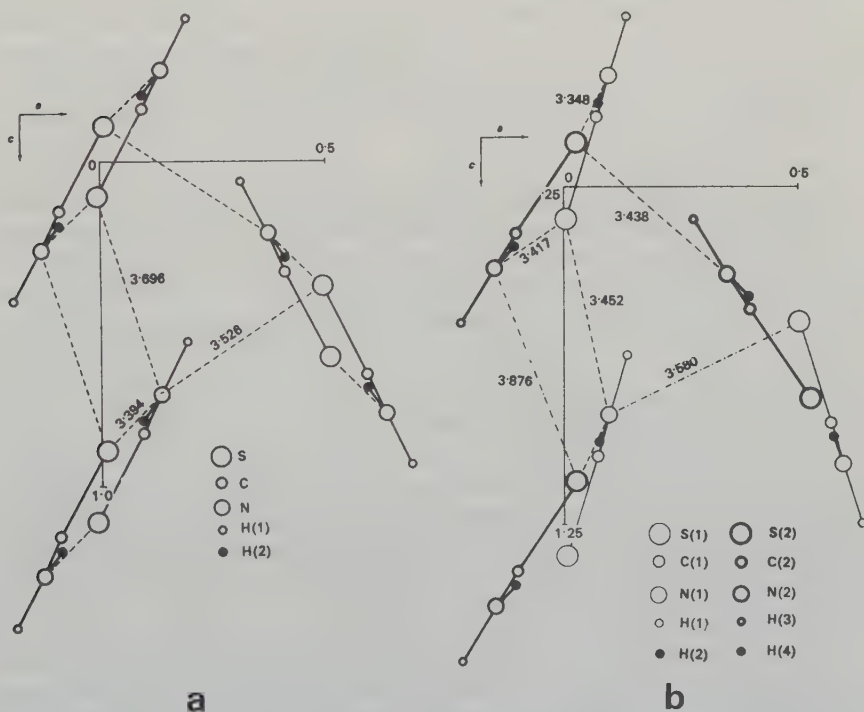


Figure 6 — Molécule de thiourée et ses axes principaux d'inertie.

2 – Disposition des molécules dans le cristal.

Les quatre molécules contenues dans la cellule élémentaire de la région V, sont réparties en deux paires de molécules inclinées par rapport à l'axe $\vec{a}$ de la maille (fig. 7a). L'angle θ formé par la direction de la liaison S—C et la direction [100] est $63^\circ 6'$. L'axe Gy de la molécule est parallèle à la direction [010]. Les atomes de soufre et de carbone sont situés dans les plans de symétrie parallèles au plan (010) de cote $b/4$ et $\frac{3b}{4}$ (44, 116, 28). Les molécules sont alignées en

chaînes parallèles à la direction [010] (fig. 7a), la cohésion étant assurée par des liaisons par pont hydrogène de longueur indépendante de la température (44). La disposition des molécules fait apparaître deux sous-réseaux polaires (fig. 7a). Dans chaque paire de molécules les dipôles sont de sens opposés, il en résulte que les polarisations des deux sous-réseaux s'annulent dans la région V, ceci peut être considéré comme un arrangement antiferroélectrique.



Les éléments de symétrie de cette structure sont trois axes hélicoïdaux d'ordre deux parallèles aux directions $[100]$, $[010]$, $[001]$; un plan de symétrie parallèle au plan (010) , deux plans de glissement $g = \frac{a}{2}$ parallèle au plan (001) et $n = \frac{b+c}{2}$ parallèle au plan (100) et les centres de symétrie situés aux intersections des axes et des plans.

Dans la région I les quatre molécules de la cellule élémentaire sont réparties en deux paires de molécules dont l'inclinaison est différente par rapport à la direction $[100]$ (fig.7b). L'angle θ qu'elles forment avec cette direction prend la valeur de $70^{\circ}6$ pour les molécules du sous-réseau 1, et $60^{\circ}5$ pour celles du sous-réseau 2 (50, 44) l'axe Gy des molécules est toujours parallèle à la direction $[010]$, les atomes de soufre et de carbone appartiennent au plan de symétrie parallèle au plan (010) qui existe encore dans cette région aux cotes $\frac{b}{4}$ et $\frac{3b}{4}$. Les deux sous-réseaux n'ont plus de relation de symétrie. Le groupe de symétrie de cette région possède un axe polaire hélicoïdal d'ordre deux parallèle à la direction $[100]$ qui est l'axe ferroélectrique. Il n'existe plus qu'un seul plan de glissement $g = a/2$ parallèle au plan (001) . Les deux sous-réseaux ne s'équilibrent plus, ils créent un moment électrique dipolaire dirigé suivant la direction $[100]$.

La structure des régions II, III, IV n'est pas connue avec précision, cependant l'étude de Shiozaki, par diffusion des rayons X (106), indique que la structure de ces régions est voisine de celle de la région V. La différence est mise en évidence par la disparition des raies satellites à la transition de la région IV à la région V à 202°K . A cette température il y a création du plan de glissement $n = \frac{b+c}{2}$ parallèle au plan (100) qui relie les deux sous-réseaux dans la région V.

3 – Liaisons par pont hydrogène.

La mise en évidence des liaisons par pont hydrogène dans la structure du cristal de thiourée est récente. De nombreux auteurs avaient admis l'impossibilité de telles liaisons (50, 28). Le calcul des fréquences de vibration du réseau (116) a conduit à supposer l'existence d'une liaison par pont hydrogène intense $\text{S} \cdots \text{H}-\text{N}$ et l'étude par diffusion des neutrons (44) a montré clairement l'existence et l'importance de ces liaisons dans le cristal.

Il y a trois groupes de liaisons $\text{S}-\text{N}$ par l'intermédiaire d'un atome d'hydrogène. Le premier comprend les liaisons mettant en jeu les atomes d'hydrogène H_2 et H_2' qui ne sont pas situés dans le plan de la molécule. Ces liaisons relient les molécules en chaîne parallèlement à la direction $[010]$. La longueur de ces liaisons varie peu entre les structures des régions I et V ; de même que l'angle $\widehat{\text{N}-\text{H}-\text{S}}$ qui reste voisin de 170° .

Les deuxième et troisième groupes contiennent les liaisons qui relient les molécules dans les directions $[100]$ et $[001]$ respectivement. Pour ce faire elles

utilisent les atomes d'hydrogène situés dans le plan de la molécule. A basse température ces liaisons ne relient que des molécules appartenant au même sous-réseau (44).

II – FERROELECTRICITE.

1 – Propriétés diélectriques de la thiourée.

L'étude détaillée du comportement ferroélectrique de la thiourée réalisée par Goldsmith et White (50) a montré l'existence de trois maximums de la constante diélectrique mesurée suivant la direction [100] à 169, 177 et 202°K, le plus intense étant le premier. Les deux régions les plus intéressantes sont la région I et la région V, dans chacune la variation de la constante diélectrique en fonction de la température obéit à la loi de Curie-Weiss :

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad \text{où } C \text{ est la constante de Curie et } T_0 \text{ la température caractéristique.}$$

Dans la région I, $C = 2,84 \cdot 10^4 \text{°K}$ et $T_0 = 169 \text{°K}$, dans la région V, $C = 3,7 \cdot 10^3 \text{°K}$ et $T_0 = 185 \text{°K}$. La constante diélectrique mesurée suivant les directions [001] et [010] a une valeur voisine de 3 et ne subit pas de variation sensible de 80 à 300°K (50).

L'étude de la variation de la polarisation spontanée en fonction de la température montre que la transition à 169°K est du premier ordre, la valeur de la polarisation tombe brutalement à zéro à cette température (50). Dans la région III, seconde région ferroélectrique, la polarisation spontanée réapparaît, mais elle a une valeur beaucoup plus faible que dans la région I ; elle s'annule à deux températures : 173 et 179°K. La région II peut être rendue ferroélectrique par l'application d'un champ électrique intense (50).

Les régions IV et V sont deux états non ferroélectriques, la transition de IV à V à 202°K est une transition entre deux états antiferroélectriques. L'absence de piézoélectricité dans les régions II, IV et V ainsi que la disparition de la pyroélectricité dans les régions IV et V conduit à la conclusion que la structure du cristal dans ces régions n'a pas d'axe polaire (50).

La deutériation de la thiourée n'influe ni sur la valeur de la constante diélectrique ni sur celle de la polarisation spontanée. L'effet le plus important est le déplacement des températures de transition vers les températures plus élevées de 16° pour 169 et 177°K, et de 11° pour 202°K (28).

2 – Structure et ferroélectricité.

Les différentes études (50, 76, 121) montrent que la ferroélectricité de la thiourée n'est pas due à un déplacement d'ion sous l'action des liaisons par pont hydrogène, mais aux déplacements de molécules entières. Le moment dipolaire électrique de la molécule étant orienté suivant l'axe Gx la polarisation spontanée dans la direction [100] résulte de la somme vectorielle non nulle des composantes des moments élémentaires dans cette direction (44, 28).

Si μ est le moment dipolaire élémentaire porté par Gx la polarisation spontanée dans une maille élémentaire suivant la direction [100] a pour valeur $p = 2\mu (\cos \theta_1 - \cos \theta_2)$; (fig. 7b). Posons $\theta_1 = \theta_0 + \theta$ et $\theta_2 = \theta_0 - \theta$, θ_0 est un angle indépendant de la température dans la région I $\theta_0 = 65^\circ 5$ et θ un angle qui varie avec la température. La polarisation spontanée d'une maille élémentaire s'écrit alors : $p = 4\mu \sin \theta_0 \cdot \sin \theta$. Pour les petits angles θ elle est proportionnelle à θ et s'annule avec lui. La variation de θ au point de transition à 169°K explique l'apparition de la polarisation spontanée : les molécules pivotent autour de l'axe Gy en sens inverse d'où la polarisation. Utilisant la valeur du moment dipolaire mesuré en solution de dioxanne (75) le calcul donne la valeur de $2,3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour la polarisation spontanée, la valeur mesurée est $3,2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (50).

Les liaisons par pont hydrogène qui relient les molécules dans chaque sous-réseau de la région I jouent un rôle particulier dans le phénomène de renversement de la polarisation qui s'explique par l'échange des faibles liaisons par pont hydrogène du groupe II entre les deux sous-réseaux.

III – ETUDE DES VIBRATIONS DE RESEAU.

1 – Bibliographie.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour l'étude des modes normaux de vibration de la thiourée. Dans le domaine des hautes fréquences, Kolhraush et Wagner (74) ont étudié un monocristal de 250 à 5000 cm^{-1} par diffusion Raman. L'absorption infrarouge de la poudre a été étudiée par Lecomte et Freymann (79), Chistinov (32) et Steward (114) de 250 à 5000 cm^{-1} . Nefedov a réalisé une étude en lumière polarisée dans le proche infrarouge (94).

Dans le domaine des basses fréquences, Takahashi et coll. (116) ont étudié l'absorption infrarouge et la diffusion Raman de 40 à 200 cm^{-1} de la poudre à température ordinaire, ils ont effectué le calcul des fréquences de vibration externe du cristal de thiourée pour expliquer leurs résultats expérimentaux. Une étude de la phase ferroélectrique en lumière polarisée a été réalisée par Mc Kenzie et coll. (83).

La diffusion inélastique des neutrons a été également utilisée pour l'étude des modes de vibration du cristal (6).

Ces différentes études permettent de faire une distinction entre les vibrations de déformation de la molécule de thiourée et les vibrations propres au réseau cristallin : librations et translations de molécules entières. Les premières ont des fréquences supérieures à 250 cm^{-1} , les secondes inférieures à 250 cm^{-1} . Le travail de Steward (114), ainsi que celui de Delahaigue et coll. (40, 41) qui ont étudié les modes de vibration de 500 à 5000 cm^{-1} en lumière polarisée dans les régions I et V suivant les trois axes du cristal, permettent de dresser le tableau complet des vibrations de déformation de la molécule SC (NH₂)₂.

Nous avons réalisé l'étude des modes normaux de vibration de la thiourée de 12 à 250 cm^{-1} en lumière polarisée à l'aide d'un spectromètre à réseau à deux températures : 80 et 300°K (21).

2 — Résultats expérimentaux.

Les échantillons ont été taillés dans un monocristal que nous avons préparé par évaporation lente à température constante d'une solution saturée de thiourée dans l'alcool méthylique. Les lames sont parallèles aux plans (001) et (010). La direction [100] commune aux deux échantillons est la direction suivant laquelle apparaît la polarisation spontanée. L'épaisseur des lames est de $100\ \mu\text{m}$, il a été nécessaire de préparer une lame de $50\ \mu\text{m}$ d'épaisseur pour préciser la fréquence de certains maximums d'absorption dans l'orientation [100].

Dans cette étude le champ électrique de l'onde incidente est successivement parallèle aux directions [100], [010], [001] de chaque lame. Nous avons obtenu quatre courbes de transmission de 12 à $250\ \text{cm}^{-1}$ dont deux sont identiques ($\vec{E} // [100]$). Ces courbes permettent de calculer le coefficient d'absorption K exprimé en Neper par Centimètre suivant les trois directions de la cellule élémentaire (fig 8, abc) en appliquant la loi de Beer.

Pour étudier l'influence de la transition ferroélectrique sur les vibrations de réseau de la thiourée nous avons réalisé une étude de 12 à $100\ \text{cm}^{-1}$ à douze températures entre 80 et 300°K , le champ électrique étant parallèle à la direction [100]. Une étude analogue a été réalisée de 50 à $250\ \text{cm}^{-1}$ à quatre températures différentes au voisinage de la transition de phase, le champ

300°K 300° K			$\nu\ \text{cm}^{-1}$ - I			80°K		
$\vec{E} // \vec{a}$	$\vec{E} // \vec{b}$	$\vec{E} // \vec{c}$	$\vec{E} // \vec{a}$	$\vec{E} // \vec{b}$	$\vec{E} // \vec{c}$	$\vec{E} // \vec{a}$	$\vec{E} // \vec{b}$	$\vec{E} // \vec{c}$
21	38,5	35	28,6	74	70	110	110	106,5
			55,5					
			70					
			89					
111	167	167	106,5	145	147	130	182	187
			110					
			130					
			167					
			200		202			

Tableau 1 — Fréquences des modes de vibration actifs dans la thiourée (en cm^{-1})

électrique est orienté suivant les trois directions caractéristiques (fig 9a et b, 10, 11). Ceci nous permet de préciser le déplacement des fréquences en fonction de la température (fig. 12) et la variation de la transmission pour l'orientation du champ électrique parallèle à l'axe ferroélectrique en fonction de la température pour des fréquences déterminées (fig. 13).

A la température ordinaire nous observons huit maximums d'absorption et dix sept à la température de l'azote liquide (fig. 8abc). Le tableau 1 résume ces résultats, la direction du champ électrique est indiquée par rapport aux trois axes de la maille élémentaire.

Les fréquences $38,5$ et 35 cm^{-1} correspondent à des vibrations de faible intensité dues à des combinaisons de fréquences ou à des défauts du cristal. La convergence du faisceau lumineux sur l'échantillon fait apparaître quelques composantes de modes de vibration intenses actifs dans une autre direction. C'est le cas des modes de vibration de fréquence 110 et 145 cm^{-1} observés respectivement pour $\vec{E} // \vec{a}$ et $\vec{E} // \vec{b}$ à 80°K qui apparaissent faiblement à 110 et 147 cm^{-1} pour $\vec{E} // \vec{b}$ et $\vec{E} // \vec{c}$ (fig. 8b – 8c).

Le passage de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique se manifeste par la diminution du nombre des modes de vibration actifs en absorption infrarouge, ceci résulte de l'augmentation de la symétrie du cristal. Il nous a semblé intéressant de déterminer à quelle température disparaissent certains modes. L'expérience montre (fig. 12) la disparition des vibrations à deux températures : 169 et 193°K . (tableau 6).

3 – Dénombrement des modes normaux de vibration.

Connaissant le groupe de symétrie auquel appartient le cristal de thiourée dans les régions I et V et le site des molécules dans la cellule primitive, qui coïncide dans ce cas avec la maille élémentaire, nous pouvons calculer le nombre de modes normaux de vibration actifs en absorption infrarouge en appliquant les résultats de la théorie des groupes rappelés dans l'annexe I.

La cellule primitive de la thiourée contient quatre molécules formées chacune de huit atomes dans les deux régions I et V. Il y a donc $3Zn - 3 = 93$ modes normaux de vibration possibles dans chacune des deux régions. Ces modes se répartissent en modes internes, modes de translation et modes de libration (annexe I). Les deux derniers types correspondent aux modes de vibration du réseau que nous étudions. L'étude de la structure du cristal montre que les molécules forment des ensembles plans et rigides (44) qui peuvent effectuer des mouvements de translation les uns par rapport aux autres parallèlement aux axes cristallographiques du cristal et des pivotements autour des axes principaux d'inertie des molécules.

Les 93 modes normaux de vibration se répartissent en $(3n - 6)$. $Z = 72$ modes de vibration internes et $(6Z - 3) = 21$ modes de vibration du réseau comprenant $3Z - 3 = 9$ modes de translation et $3Z = 12$ mouvements de libration. Z est le nombre de molécules dans la cellule primitive et n le nombre d'atomes dans une molécule.

Nous connaissons la position des molécules dans la structure du cristal ainsi que les éléments de symétrie qui permettent de passer de l'une à l'autre dans la cellule élémentaire (**chap. III, 1, 2**). Les tableaux de caractères des deux groupes finis D_{2h} et C_{2v} isomorphes des groupes infinis D_{2h}^{16} et C_{2v}^2 auxquels appartiennent le cristal dans les régions I et V sont connus (82) et nous permettent de dresser les tables de caractères de la thiourée (tableaux 2 et 3) qui classent les 24 vibrations de réseau et prévoient leur activité en absorption infrarouge dans les deux régions étudiées. Les modes normaux de vibration dont l'activité est prévue dans la région V sont deux modes de translation et quatre modes de libration, dans la région I ce sont sept modes de translation et huit modes de libration. Ils se répartissent dans les trois classes de vibrations actives en absorption infrarouge, dans chacune de ces classes la variation du moment dipolaire a lieu suivant un axe de la maille élémentaire. L'étude en lumière polarisée permet de mettre en évidence les modes de vibration actifs, de les différencier et de déterminer leur fréquence.

Table des caractères de la thiourée

D_{2h}	E	$C_2(c)$	$C_2(b)$	$C_2(a)$	i	$\sigma(ab)$	$\sigma(ac)$	$\sigma(bc)$	T	T'	R'	IR	R
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	0	2	1	I	A
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	0	1	2	I	A
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	0	2	1	I	A
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	0	1	2	I	A
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	0	1	2	I	I
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	Mc	I
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	0	2	Mb	I
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	1	Ma	I

D_{2h}^{16} Tableau 2

C_{2v}	E	$C_2(a)$	$\sigma(ac)$	$\sigma(ab)$	T	T'	R'	IR	R
A_1	1	1	1	1	1	2	3	Ma	A
A_2	1	1	-1	-1	0	2	4	I	A
B_1	1	-1	1	-1	1	2	3	Mc	A
B_2	1	-1	-1	1	1	1	4	Mb	A

C_{2v}^2 Tableau 3

T représente les translations acoustiques

T' les mouvements de translation

R' les mouvements de libration

300°K D_{2h}^{16}

80°K C_{2v}^2

Classe	Attribution	Activité	Classe	Attribution	Activité		
Ag	Tc Ta Ry	Raman	A1	Ta Tc Tacc (a) Ry Ry	Raman Infrarouge E//a		
	B1g			Tb Rx Rz		Raman	
				B2g			Tc Ta Ry
B3g		Tb Rx Rz	Raman				
	Au	Tb Rx Rz			Inactif	B1	Ta Ta Tc Tacc (c) Ry Ry
		B1u		Ta Ry Tacc (c)			Infrarouge E//c
B2u			Rx Rz Tacc (b)	Infrarouge E//b			
	B3u		Tc Ry Tacc (a)		Infrarouge E//a		

Tableau 4

Tableau 5

Attribution et Activité des différents mouvements des molécules de Thiourée. Les modes de translation sont représentés par la lettre T, l'indice indique l'axe suivant lequel se déplace le centre de gravité. Les modes de libration sont représentés par la lettre R, l'indice indique l'axe principal d'inertie de la molécule autour duquel s'effectue le mouvement.

4 – Représentation des modes normaux de vibration du réseau.

Pour déterminer à quel mode normal appartient un mouvement de translation ou de libration nous pouvons représenter le mouvement du centre de gravité des molécules suivant les axes du cristal ou les pivotements des molécules autour de leurs axes principaux d'inertie. En examinant les différents cas possibles nous déterminons la symétrie du mode normal donc la classe à laquelle il appartient.

Dans le cas des modes de translation nous réduisons les molécules à leur centre de gravité, cette hypothèse est justifiée puisqu'il est possible de considérer les molécules comme étant rigides (44). Les déplacements s'effectuent parallèlement aux trois directions $[100]$ $[010]$ et $[001]$, nous obtenons trois modes normaux dans lesquels le centre de gravité de la maille reste fixe, et une translation de l'ensemble de la maille dans chacune des trois directions.

Dans le cas des modes de libration nous étudions le pivotement des molécules rigides de la maille élémentaire autour de chacun de leurs axes principaux d'inertie. Nous obtenons quatre modes normaux pour chacun des trois axes G_x G_y et G_z .

300°K				D_{2h}^{16}		80°K		C_{2v}^2	
Polarisation	Classe	Attribution	Fréquences cm ⁻¹		Classe	Attribution	Fréquences cm ⁻¹		Disparition
$\vec{E}/c$	B_{1u}	Ry	106,5		B_1	Ry	126,5		169°K
		Ta	89			Ry	106,5		
						Ta	97		
						Ta	non obs.		
$\vec{E}/b$	B_{2u}	Rx	non obs.		B_2	Tc	70		193°K
		Rz	167			Rx	non obs.		
						Rx	non obs.		
						Rz	182		
$\vec{E}/a$	B_{3u}					Rz	145		169°K
		Ry	111			Tb	74		193°K
						Ry	130		
						Ry	110		169°K
		Tc	21		A_1	Tc	28,6		
						Tc	55,5		193°K
				Ta	70		193°K		

Les résultats de cette étude permettent de dresser les tableaux 4 et 5 qui attribuent une classe à chaque mode normal et indique son activité en absorption infrarouge et en diffusion Raman.

La comparaison des tableaux 4 et 5 au tableau 1 résumant l'étude en lumière polarisée de 12 à 250 cm^{-1} permet d'attribuer une fréquence à chaque mode de vibration actif en absorption infrarouge dans les régions I et V. Le tableau 6 résume ces résultats. Pour cette attribution nous faisons l'hypothèse que la fréquence des modes de libration est plus élevée que celle des modes de translation. Cette hypothèse repose sur l'analyse des mouvements thermiques de Elcombe et Taylor (44). Nos résultats sont en accord et complètent ceux de Takahashi et coll. (116) qui ont calculé les fréquences de vibration de la thiourée à température ordinaire et étudié les modes actifs en absorption infrarouge sur de la poudre, ainsi que ceux de Mc Kensie et coll. qui ont étudié la région ferroélectrique en lumière polarisée (83).

5 – Description des modes normaux de réseau.

a) modes de translation.

A la température ordinaire nous observons deux modes de translation (tableau 6). Le premier de fréquence 21 cm^{-1} est polarisé dans la direction $[100]$, ce mode normal correspond au déplacement des molécules dans le plan (010) parallèlement à la direction $[001]$, dans chaque sous-réseau les molécules vibrent de façon symétrique par rapport à l'axe $\vec{a}$. Le second mode de fréquence 89 cm^{-1} est polarisé suivant la direction $[001]$, le déplacement des molécules se fait dans le plan (010) parallèlement à la direction $[100]$, dans chaque sous-réseau ce déplacement est antiparallèle par rapport à l'axe $\vec{a}$.

A la température de l'azote liquide les deux modes précédents sont encore actifs et conservent la même polarisation. Ils sont observés à $28,6\text{ cm}^{-1}$ pour $E//a$ et 97 cm^{-1} pour $E//c$. Nous observons trois autres modes de translation de fréquence $70,70, 74\text{ cm}^{-1}$ polarisés suivant les directions $[100]$, $[001]$, $[010]$ respectivement. Les mouvements des molécules sont analogues pour ces trois modes, les deux sous-réseaux vibrent en opposition de phase dans les directions $[100]$, $[001]$ et $[010]$ respectivement. Un sixième mode de translation est observé à $55,5\text{ cm}^{-1}$ il est polarisé dans la direction $[100]$, le déplacement des molécules s'effectue dans le plan (010) parallèlement à la direction $[001]$, dans chaque sous-réseau les molécules se déplacent de façon symétrique par rapport à l'axe $\vec{a}$. Le dernier mode de translation prévu par la théorie des groupes n'est pas observé, il correspond à un déplacement des molécules parallèlement à la direction $[100]$ en sens inverse dans chaque sous-réseau.

b) modes de libration.

A la température ordinaire la théorie des groupes prévoit l'activité de quatre modes de libration en absorption infrarouge, nous en observons trois polarisés chacun suivant un des axes du cristal (tableau 6). La variation du

moment dipolaire induit dans la maille élémentaire suivant la direction $[100]$ correspond au pivotement des molécules autour de l'axe Gy de façon symétrique par rapport à l'axe $\vec{a}$ dans chaque sous-réseau, la fréquence de ce mode est 111 cm^{-1} . Le mode polarisé suivant l'axe $\vec{c}$ observé à $106,5\text{ cm}^{-1}$ correspond au pivotement autour de l'axe Gy des molécules dans chaque sous-réseau de façon antisymétrique par rapport à l'axe $\vec{a}$. Le mode polarisé suivant l'axe $\vec{b}$, observé à la fréquence de 167 cm^{-1} correspond au pivotement antisymétrique des molécules de chaque sous-réseau par rapport à l'axe $\vec{a}$, autour de l'axe Gz. La théorie prévoit un second mode de libration polarisé suivant l'axe $\vec{b}$, il correspond à un mouvement de pivotement analogue au précédent mais s'effectuant autour de l'axe Gx des molécules. Nous n'observons pas son activité en absorption infrarouge.

A la température de l'azote liquide la théorie prévoit l'activité des mêmes modes de libration avec la même polarisation qu'à température ordinaire. Nous observons l'activité de trois de ces modes polarisés suivant les axes $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ aux fréquences 130 , 182 et $126,5\text{ cm}^{-1}$ respectivement. Le quatrième mode polarisé suivant l'axe $\vec{b}$ non actif à 300°K n'est pas observé à 80°K . La théorie des groupes prévoit en plus l'activité de quatre nouveaux modes de libration. Ils sont polarisés suivant chacune des trois directions de la maille. Dans la direction $[100]$ le mode est observé à 110 cm^{-1} il correspond au pivotement des molécules autour de l'axe Gy de façon symétrique par rapport à l'axe $\vec{a}$. Le mode polarisé suivant la direction $[001]$ est observé à $160,5\text{ cm}^{-1}$ il correspond au pivotement des molécules autour de l'axe Gy de façon antisymétrique par rapport à l'axe $\vec{a}$. Le mode observé dans la direction $[010]$ à la fréquence 145 cm^{-1} correspond au pivotement des molécules autour de l'axe Gz de façon antisymétrique par rapport à l'axe $\vec{a}$ dans chaque sous-réseau. Le mouvement analogue autour de l'axe Gx prévu par la théorie des groupes n'est pas observé.

IV – DISCUSSION.

Les résultats expérimentaux montrent l'influence du changement de structure subi par la thiourée sur les modes normaux de vibration du réseau (21). Cependant aucun des modes polarisés suivant l'axe ferroélectrique ne possède une fréquence dont la variation avec la température serait celle du mode mou de la théorie de Cochran (33). La valeur élevée de la constante diélectrique ϵ_a au passage du point du Curie à 169°K ne peut être reliée à l'existence d'un mode de réseau comme c'est le cas pour le phosphate diacide de potassium (20,22), la ferroélectricité de la thiourée est du type relaxation plutôt que du type résonance.

1 – Vibrations de réseau dans les régions I et V.

Les fréquences des modes normaux de vibration du réseau d'un cristal moléculaire dépendent des forces qui lient les molécules et de la géométrie de la cellule primitive. L'intensité des vibrations est déterminée par la variation du moment dipolaire induit dans la cellule primitive par les mouvements effectués

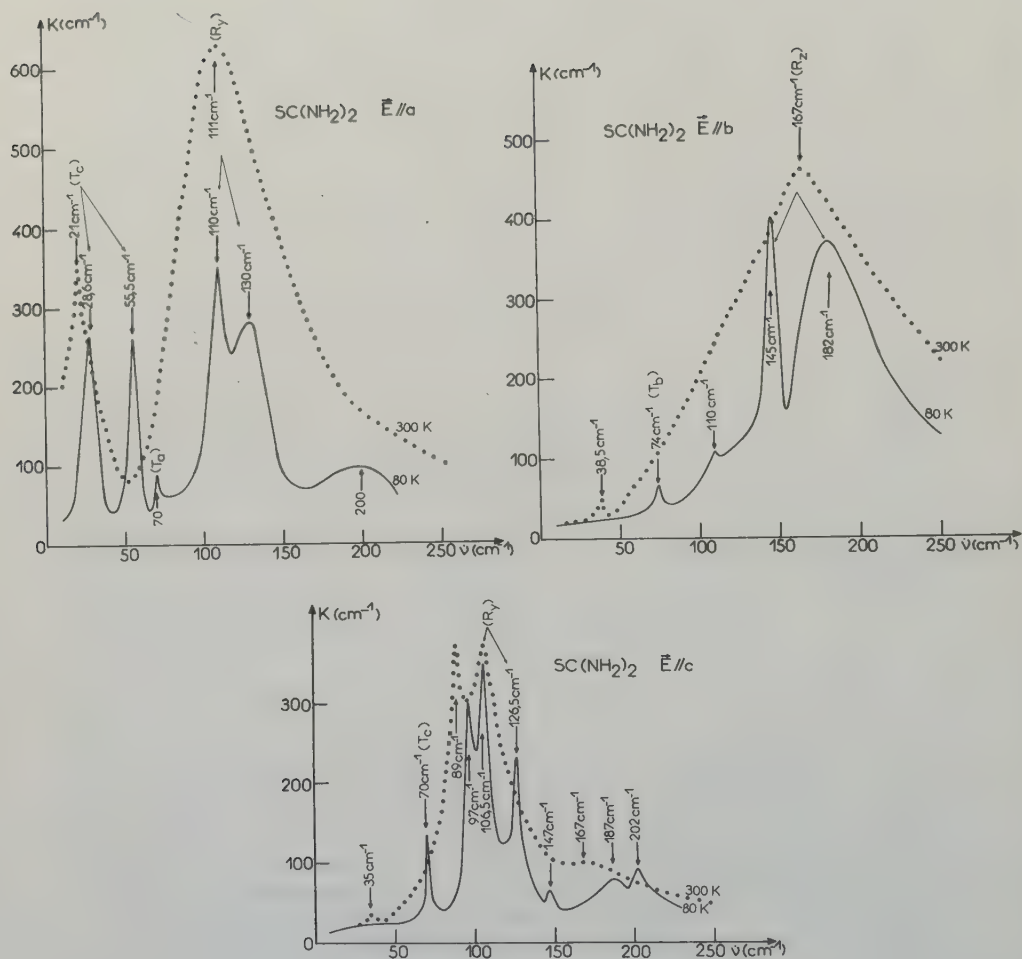


Figure 8 – Coefficient d'absorption de la thiourée à 80 et 300° K.

- a – Lamé (001), le champ électrique de l'onde incidente est parallèle à la direction [100].
- b – Lamé (001), le champ électrique est parallèle à la direction [010].
- c – Lamé (010), le champ électrique est parallèle à la direction [001].

par les molécules. Si des mouvements de libration sont permis par la symétrie du cristal, des absorptions intenses peuvent être observées quand les molécules ont une grande composante du moment dipolaire dans une direction perpendiculaire à l'axe de rotation. L'intensité de l'absorption des modes de translation est plus faible car la variation du moment dipolaire induit est moins intense. Dans le cas de la thiourée, cristal moléculaire et ferroélectrique, dont les molécules portent un moment dipolaire permanent, nous observons la variation du nombre des modes de vibration actifs en absorption infrarouge (fig. 8 a,b,c tableau 6) due à la modification de la géométrie de la cellule primitive, et la différence des intensités et des fréquences des modes de vibration de libration et de translation (fig. 8 a,b,c).

La structure des régions I et V est connue avec précision (44) ; nos résultats expérimentaux vérifient les prévisions de la théorie des groupes appliquée aux structures déterminées pour chacune des deux régions. Dans la région I, de 80 à 169°K, nous observons douze modes de vibration actifs en absorption infrarouge sur les quinze prévus (tableau 6), dans la région V, de 202 à 300°K, nous observons cinq modes sur les six prévus par la théorie des groupes (tableau 6). L'attribution d'un type de mouvement à chaque fréquence observée a été faite au paragraphe III – 4 et résumée par le tableau 6. Remarquons que les vibrations non observées sont dues à des mouvements de libration des molécules autour de leur axe G_x portant le moment dipolaire, et à des mouvements de translation des molécules dans la direction [100]. Notre étude montre que l'absorption infrarouge permet de vérifier la structure des régions I et V et de confirmer le groupe de symétrie attribué à la thiourée dans les phases ferroélectrique P_{21} ma et paraélectrique Pnma. Nous remarquons aussi que chacun des modes normaux de vibration de réseau actif dans la région V donne naissance dans la région I à deux modes de même nature, celui qui possède la fréquence la plus élevée est le mode actif dans la région V (fig. 12). La figure 12 montre la variation continue des modes actifs dans la région V en fonction de la température, il apparaît en plus dans la région I un mode de translation actif dans chacune des trois classes de symétrie.

L'intensité des modes de vibration permet de confirmer notre attribution. Nous remarquons en effet que les vibrations les plus intenses dans les deux régions correspondent aux mouvements de libration des molécules (tableau 6, fig. 8 a,b,c) . Au cours de ces mouvements le moment dipolaire de la cellule primitive subit des variations intenses. Nous n'observons l'activité que des seuls mouvements de libration autour des axes G_y et G_z qui produisent une forte variation du moment dipolaire de la cellule primitive, alors que les mouvements de libration autour de l'axe G_x portant le moment dipolaire permanent n'induisent aucune variation de moment dipolaire dans la cellule primitive et ne sont pas observés ni à 300°K ni à 80°K bien que ces modes soient permis par la symétrie du cristal dans les deux régions.

Les mouvements de translation des molécules le long des axes ne produisent pas une variation du moment dipolaire électrique de la cellule primitive aussi importante que celle produite par les mouvements de libration. La variation du moment dipolaire induit est moins intense. Ceci explique

l'intensité plus faible des modes de translation. Les trois modes de translation dont la fréquence est voisine de 70 cm^{-1} appartenant aux classes de symétrie A_1 , B_1 et B_2 de la région I ont une faible intensité (fig. 8a, b, b) ils correspondent à une légère déformation de la cellule primitive. Nous n'observons pas le mode de type T_a de la classe B_1 de la région I (tableau 6), le mouvement qui lui correspond crée une déformation trop faible de la maille. Cependant trois modes de translation possèdent une intensité voisine des plus faibles modes de libration, il leur correspond une forte déformation de la cellule primitive. La fréquence de ces modes est $28,5$; $55,5$; et 97 cm^{-1} ils appartiennent aux classes A_1 et B_1 , deux sont encore actifs dans la région V (fig. 8 a, et 8c).

La structure de la thiourée dans la région I permet aux modes normaux actifs à la température ordinaire de l'être encore à celle de l'azote liquide. Si nous comparons l'intensité des cinq modes actifs à 300°K à celle qu'ils ont à 80°K (fig. 8abc) nous remarquons une diminution importante du coefficient d'absorption à la température de l'azote liquide. Ce résultat s'explique par l'amplitude plus faible des mouvements des molécules dans la région I (44), la variation du moment dipolaire induit dans la cellule élémentaire par le même mouvement est plus faible dans la région I que dans la région V.

Considérons maintenant la valeur des fréquences des modes de vibration actifs dans la région I. Nous remarquons que les mouvements de libration des molécules autour de l'axe G_y (tableau 6) ont des fréquences voisines : $126,5\text{ cm}^{-1}$ (B_1) ; 130 cm^{-1} (A_1) et $106,5\text{ cm}^{-1}$ (B_1) ; 110 cm^{-1} (A_1), elles sont plus élevées pour les mouvements de libration autour de l'axe G_z : 182 cm^{-1} (B_2) et 145 cm^{-1} (B_2).

Kastler et Rousset (70) ont fait deux hypothèses qu'ils ont vérifiées par l'étude des fréquences des mouvements de libration du naphthalène : la fréquence d'un mouvement de libration est d'autant plus élevée que le moment d'inertie de la molécule est plus petit, et tous les mouvements de libration autour d'un même axe principal d'inertie, mais de classe de symétrie différente doivent avoir des fréquences voisines. Nous vérifions bien cette deuxième hypothèse, les fréquences des mouvements de vibration analogues autour de G_y sont voisines bien que les mouvements appartiennent à deux classes de symétrie différentes (fig. 12 tableau 6) ; mais nous ne vérifions pas la première hypothèse car elle s'applique aux cristaux du type du naphthalène dans lesquels les forces des liaisons intermoléculaires sont très faibles : forces de Van der Waals, mais pas au cas de la thiourée dans laquelle les liaisons par pont hydrogène ne permettent pas de supposer les molécules complètement indépendantes. Un calcul approché montre que le moment d'inertie de la molécule de thiourée est plus faible par rapport à l'axe G_y que par rapport à l'axe G_z , donc suivant l'hypothèse de Kastler et Rousset les mouvements de libration autour de l'axe G_y devraient avoir une fréquence plus élevée que celle de ceux qui s'effectuent autour de G_z , or nous observons l'inverse (fig. 12 tableau 6). Pour expliquer ce résultat il est nécessaire de tenir compte de l'action des liaisons par pont hydrogène du groupe I qui lie les molécules dans la direction $[010]$. Ces liaisons sont suffisamment intenses pour gêner les mouvements de libration des molécules autour de l'axe

G_z (44) et augmenter l'énergie nécessaire pour créer les modes de fréquence 182 cm^{-1} (B_2) et 145 cm^{-1} (B_2) alors qu'elles ne perturbent pas les mouvements de libration autour de l'axe G_y .

Les fréquences des modes de translation sont toutes plus basses que celles des modes de libration. La fréquence des modes de translation la plus élevée est 97 cm^{-1} (B_1), elle correspond à un mouvement de déformation interne des deux sous réseaux dans la direction $[100]$; les forces de rappel sont dans ce cas plus intenses que celles qui prennent naissance au cours de la déformation des deux sous réseaux dans la direction $[001]$, ces mouvements ont pour fréquence 28 et $55,5\text{ cm}^{-1}$ (A_1) car les liaisons par pont hydrogène mises en jeu sont celles des groupes II et III, de plus faible intensité que celles du groupe I (44). Les trois fréquences voisines de 70 cm^{-1} correspondent à des mouvements de translation des deux sous réseaux l'un par rapport à l'autre suivant chacune des trois directions de la maille.

2 — Influence de la transition ferroélectrique sur les modes de vibration de réseau.

L'étude de l'influence de la température sur les vibrations du réseau de la thiourée est résumée par la figure 12 sur laquelle nous avons représenté la variation de la fréquence des modes actifs en absorption infrarouge de 80 à 300°K . Nous remarquons que la fréquence de cinq modes varie de façon continue de la région I à la région V en subissant une variation au voisinage de 169°K , trois modes de libration actifs dans la région I disparaissent à 169°K et quatre modes de translation actifs dans la même région disparaissent vers 183°K .

Dans la région I de 80 à 150°K les fréquences des modes de libration autour de l'axe G_y 130 cm^{-1} (A_1), $126,5\text{ cm}^{-1}$ (B_1) et autour de l'axe G_z 182 cm^{-1} (B_2) diminuent linéairement, elles subissent une forte variation de 14 cm^{-1} environ entre 150 et 169°K , puis conservent une valeur sensiblement constante dans les régions II, III, IV et V (fig.12). Le comportement de la fréquence des modes de translation 21 cm^{-1} (A_1) et 97 cm^{-1} (B_1) est analogue, les fréquences varient peu jusqu'à 169°K puis la variation de fréquence se produit entre 170 et 200°K elle est plus faible que pour les modes de libration 5 cm^{-1} environ (fig.12). Ces résultats s'expliquent par l'affaiblissement des liaisons par pont hydrogène quand la température croît, ceci confirme l'étude de Elcombe et Taylor (44).

La disparition, à 169°K , des modes de libration autour de l'axe G_y de fréquence 110 cm^{-1} (A_1) $106,5\text{ cm}^{-1}$ (B_1) et autour de l'axe G_z 145 cm^{-1} (B_2) manifeste le changement important de structure subi par la thiourée à cette température. D'après les prévisions de la théorie des groupes, cette transition devrait aussi entraîner la disparition des modes de translation qui ne disparaissent qu'aux environs de 180°K , température de la transition de la région III à la région IV, c'est-à-dire à la perte des propriétés ferroélectriques. L'application de la théorie des groupes ne permet pas d'expliquer ces résultats, car les structures des régions II, III et IV qui existent sur un domaine de

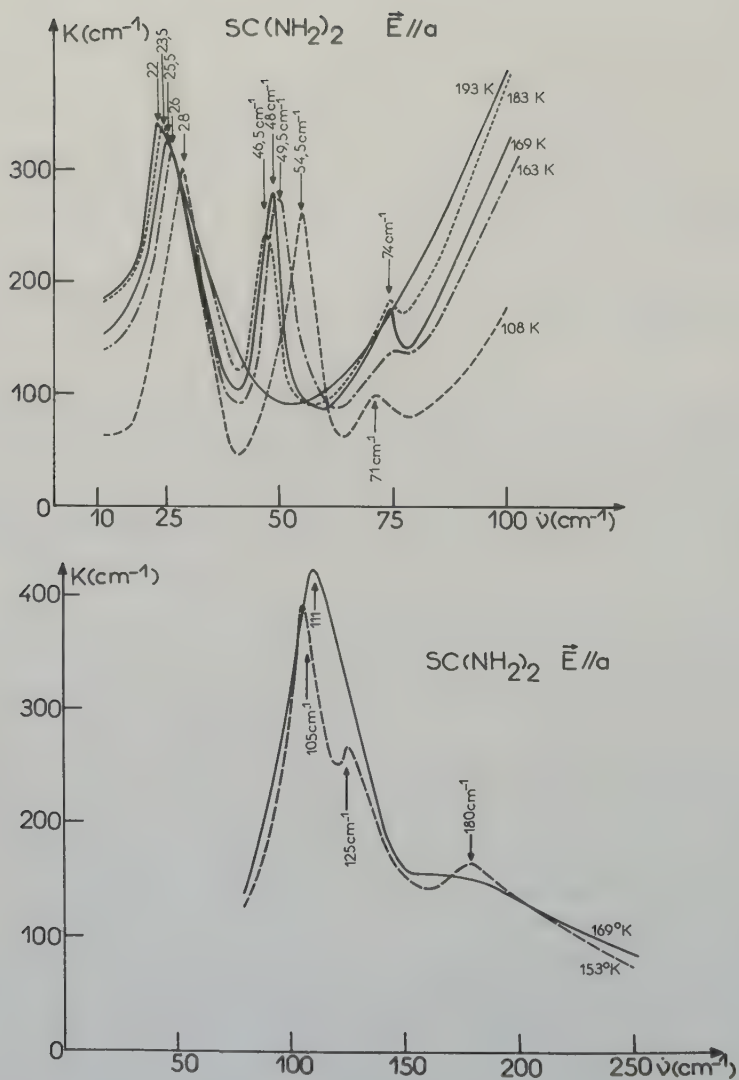


Figure 9 — a et b — Coefficient d'absorption de la thiourée à diverses températures le champ électrique est parallèle à la direction [100].

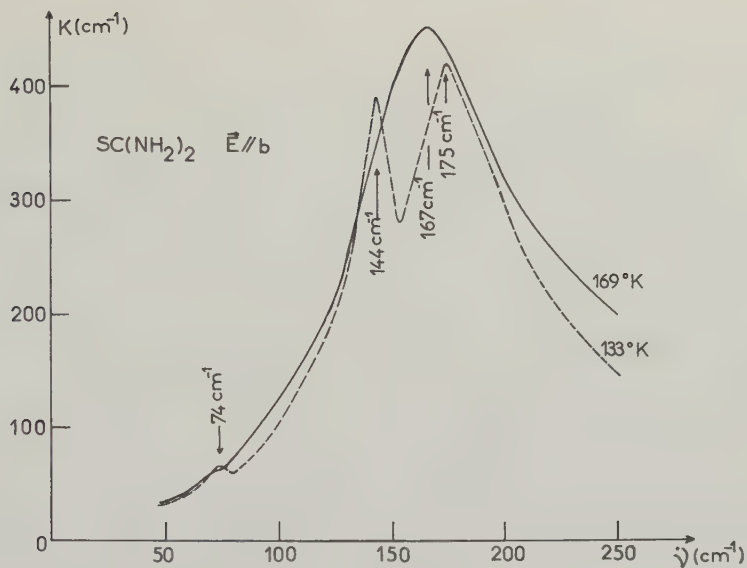


Figure. 10 — Coefficient d'absorption de la thiourée à 169 et 133°K, le champ électrique est parallèle à la direction [010].

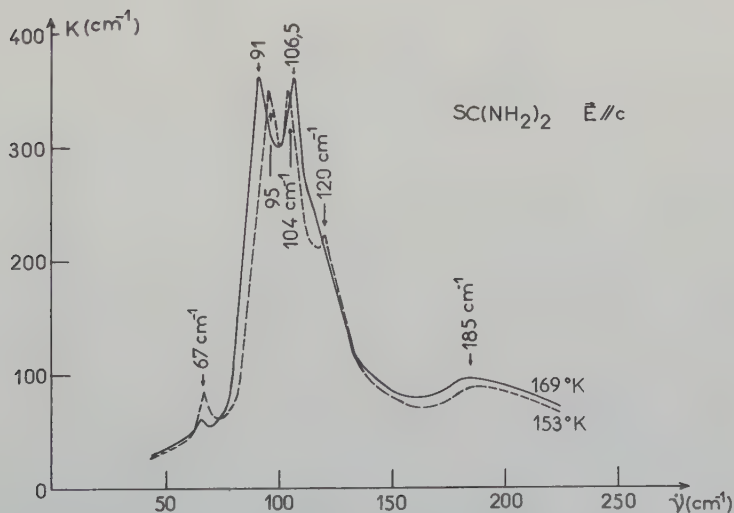


Figure. 11 — Coefficient d'absorption de la thiourée à 169 et 153°K, le champ électrique est parallèle à la direction [001].

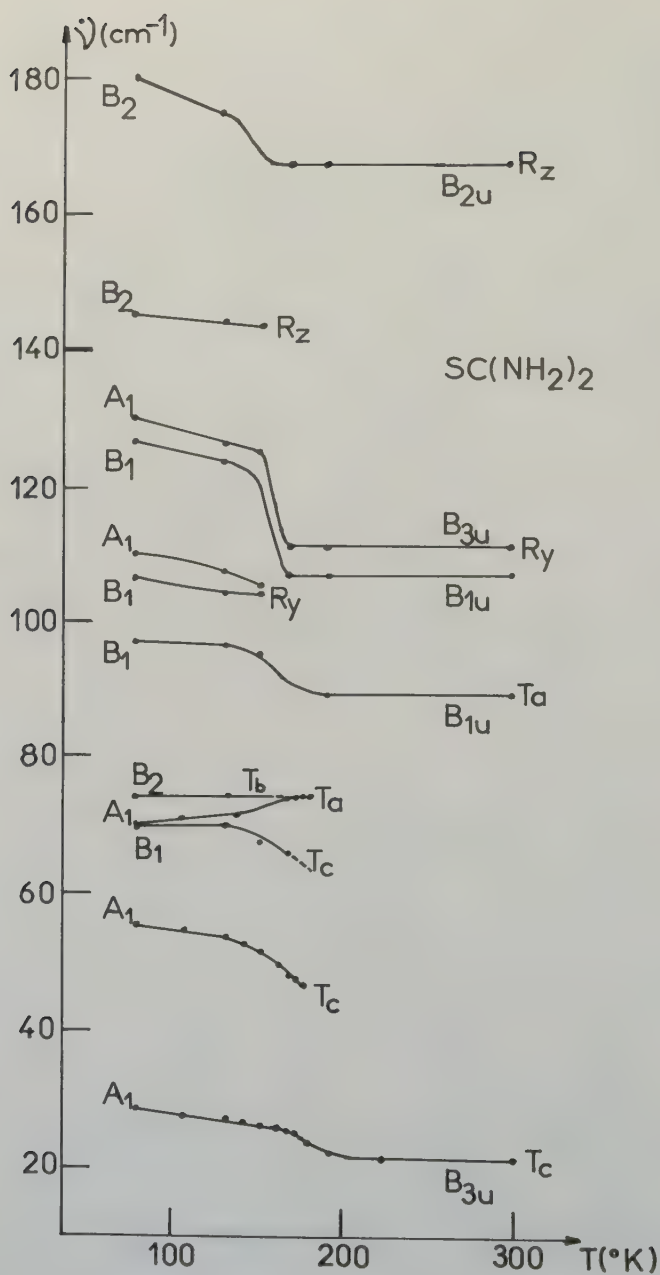


Figure. 12 — Variation de la fréquence des modes normaux de basses fréquences de la thiourée en fonction de la température de 80 à 300°K.

température de 300 ne sont pas encore déterminées à cause des difficultés techniques (44). Nos résultats peuvent cependant s'interpréter en admettant que la transition de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique est due à des mouvements des molécules qui se produisent lentement sur un domaine de température de plusieurs degrés. Cette idée a été développée par Calvo qui a expliqué la transition ferroélectrique de la thiourée par deux mouvements des molécules (28). Le premier mouvement se produit de 169 à 177°K, les molécules pivotent autour de la direction [010] pour créer deux sous-réseaux identiques de polarisation opposée, le second s'effectue à 202°K il s'agit d'une translation du centre de gravité des molécules dans la direction [001] créant le plan de glissement $n = \frac{b+c}{2}$ qui relie les deux sous-réseaux donnant naissance à la structure de la région V. L'étude des raies satellites de diffusion des rayons X réalisée par Shiozaki (106) montre la création du plan de glissement à 202°K et confirme que les régions II, III et IV ont une structure voisine de celle de la région V, le point commun à ces quatre régions est l'absence d'axe polaire, cependant les régions II et III peuvent être considérées comme ferroélectriques dans certaines conditions (50). Ainsi la transition de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique n'est définitive qu'à 180°K.

Nous pouvons résumer ces résultats de la façon suivante : les études expérimentales (50, 44, 106) montrent que la structure de la région I est orthorhombique, le groupe de symétrie est C_{2v}^2 jusqu'à 169°K température à partir de laquelle la structure du cristal n'est plus polaire. Aux températures supérieures à 202°K, la structure est orthorhombique, le groupe de symétrie est D_{2h}^{16} , entre les deux structures extrêmes, la thiourée semble rester orthorhombique, le groupe de symétrie auquel elle appartient n'est plus polaire, l'arrangement des molécules est du type antiferroélectrique (50), les propriétés ferroélectriques disparaissent à 180°K.

La disparition des modes de libration de fréquence 110cm^{-1} (A_1) $106,5\text{cm}^{-1}$ (B_1) et 145cm^{-1} (B_2) confirme le changement de structure subi à 169°K, la persistance des modes de translation de fréquence $55,5\text{cm}^{-1}$ (A_1) et de fréquence voisine de 70cm^{-1} de 169 à 183°K dans les régions II et III peut être interprétée par l'existence d'une structure intermédiaire à celles qui sont connues, cette structure possède des éléments de symétrie permettant l'activité des modes de translation. Cette structure est créée par les mouvements des molécules à l'intérieur de la maille. La disparition des modes de translation correspond à la fin de l'arrangement des molécules et à la création d'une structure antiferroélectrique. Cette interprétation n'est pas définitive, car il est nécessaire de connaître la structure exacte des régions II, III et IV pour conclure. Notre étude ne peut que confirmer les transitions importantes à 169 et 180°K par leur action sur les modes de vibration du réseau.

Nos résultats montrent que de 180 à 300°K les structures des régions IV et V sont voisines et que la transition à 202°K affecte peu les modes de vibration du réseau. En effet la fréquence des modes de libration est constante à partir de

169°K, alors que celle des modes de translation varie encore un peu jusqu'aux environs de 200°K température à partir de laquelle elle conserve une valeur constante (fig.12). D'autre part les modes de vibration actifs sont les mêmes dans les deux régions, la transition à 202°K ne se manifeste pas par la disparition de mode de vibration.

Les résultats de l'étude de la variation de la fréquence des modes normaux en fonction de la température montre qu'aucun des modes observés ne possède ni l'intensité, ni la variation de sa fréquence en fonction de la température caractéristique du mode mou. Le comportement des modes de réseau en fonction de la température, expliqué partiellement par la théorie des groupes, permet de vérifier le changement de structure du à l'apparition des propriétés ferroélectriques et d'interpréter la transition de la structure ferroélectrique à la structure paraélectrique par des mouvements lents des molécules.

3 – Variation de la transmission d'une lame de thiourée en fonction de la température pour une fréquence déterminée.

La figure 13 représente la variation de la transmission d'une lame de thiourée de 100 μm d'épaisseur en fonction de la température pour trois fréquences : 20, 67 et 100 cm^{-1} situées en dehors des domaines d'absorption, le champ électrique de l'onde incidente est parallèle à l'axe ferroélectrique. Nous avons observé que dans la phase paraélectrique la transmission augmente lentement quand la température décroît à partir de 300°K, à 180°K la courbe de la transmission subit un brusque changement de pente et augmente alors plus rapidement (fig.13). L'accroissement de la transmission d'un cristal avec la diminution de la température est un phénomène connu (60). L'étude des cristaux moléculaires a montré le peu d'influence du refroidissement sur leur transmission (134), ce que nous vérifions à la température de l'azote liquide, mais jusqu'ici jamais on avait mis en évidence un changement de pente dans la courbe de variation de la transmission en fonction de la température.

Dans le cas de la thiourée nous mettons en évidence un point anguleux dans la courbe de variation de la transmission vers 180°K, ce phénomène a été observé dans les autres cristaux ferroélectriques que nous avons étudiés.

La valeur de la température du point d'inflexion 180°K correspond à la valeur à laquelle Calvo (28) décrit la structure du cristal de thiourée comme étant complètement désordonnée : 179°K, et à partir de laquelle nous n'observons plus de modification de la fréquence et du nombre des modes de vibration dans les régions IV et V (fig.12).

Ces remarques nous conduisent à relier ce phénomène à la transition de phase du type ordre-désordre subie par la thiourée. Dans les régions IV et V, la structure est complètement désordonnée (28) et à partir de 179°K elle s'ordonne quand on refroidit le cristal pour devenir une structure parfaitement ordonnée à très basse température (28). La transmission d'un cristal est liée à l'état d'ordre de sa structure (56) ; nous pouvons donc expliquer le changement de pente de la courbe de variation de la transmission par l'ordre créé dans les régions de basse température. La faible pente de la courbe dans les régions IV et

V, ainsi qu'en dessous de 180°K manifeste le comportement d'un cristal moléculaire vis-à-vis de la température (60, 134). Nous n'avons pas étudié en détail la variation de la transmission de la thiourée pour les autres orientations du champ électrique, car en dehors des domaines d'absorption la transmission est peu affectée par la variation de la température (fig. 8 abc). Le point d'inflexion observé à 180°K dans la courbe de variation de la transmission de la thiourée confirme l'importance de la transition de la région III à la région IV ainsi que l'a fait apparaître la modification de la fréquence des modes de vibration (fig. 12).

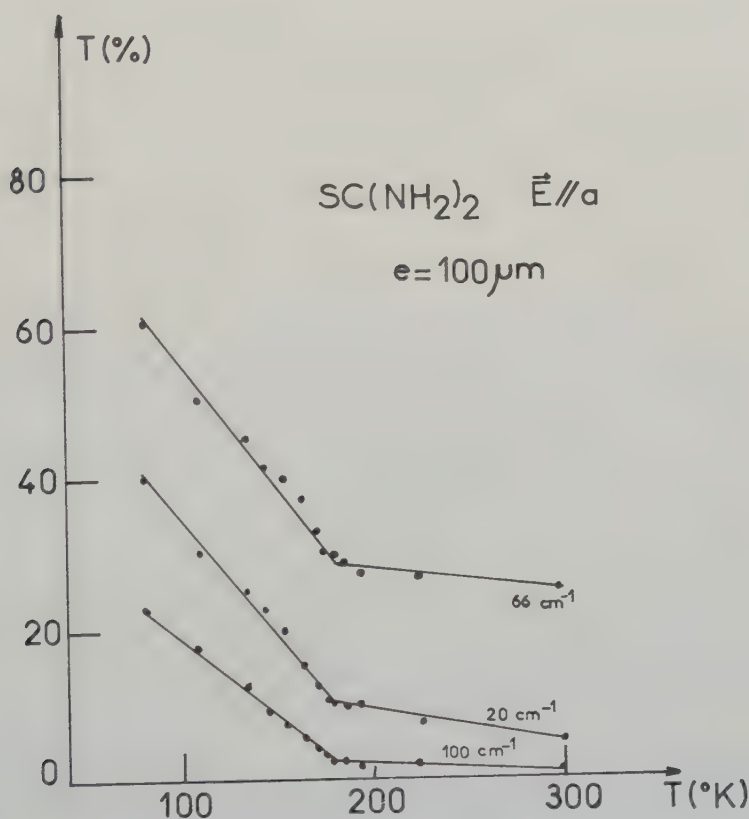


Figure. 13 — Variation de la transmission d'une lame de thiourée en fonction de la température, le champ électrique est parallèle à la direction [100].

CHAPITRE IV

PHOSPHATE DIACIDE DE POTASSIUM.

Le phosphate diacide de potassium fut un des premiers cristaux ferroélectriques connus. Ses propriétés ferroélectriques à basse température ont été découvertes en 1935 par Busch et Scherrer (25), la température de Curie est 123°K. De nombreux composés de la famille chimique du phosphate de potassium sont ferroélectriques s'ils lui sont isomorphes : $XH_2 YO_4$ où $X = K, Rb, Cs$ et $Y = P, As$. Une place particulière doit être faite au phosphate diacide d'ammonium isomorphe du phosphate diacide de potassium à température ordinaire qui subit une transition vers une phase antiferroélectrique à 148°K.

Les nombreuses études dont le phosphate diacide de potassium a été l'objet ont expliqué beaucoup de ses propriétés diélectriques et ont conduit à de nombreuses applications pratiques telles que la réalisation de modulateurs optiques et de détecteurs pyroélectriques (55, 125), mais l'explication de la ferroélectricité de ce composé n'a pas encore reçu de solution définitive bien que de nombreuses théories aient été proposées.

I – STRUCTURE.

La première étude de la structure du phosphate diacide de potassium à température ordinaire a été réalisée par West en 1930 (126) ; elle a été précisée en 1953 par Frazer et Pepinsky (48) de part et d'autre de la température de transition. L'étude de la diffusion des neutrons de Bacon et Pease (5) a permis de préciser la position des atomes d'hydrogène.

Dans la phase paraélectrique le phosphate diacide de potassium cristallise dans le système tétragonal (fig.14), le groupe de symétrie déterminé par West est

$\overline{142d}$ (D_{2d}^{12}), il y a quatre unités formulaires dans la cellule élémentaire à volume

centré. Les dimensions de la maille élémentaire sont : $a = b = 7,43 \text{ \AA}$, $c = 6,94 \text{ \AA}$ (126). Les éléments de symétrie de cette structure sont deux axes d'ordre 2 équivalents parallèles aux directions $[100]$ et $[010]$, un axe inverse d'ordre 4 perpendiculaire aux précédents de direction $[001]$, et deux plans de glissement $d = \frac{1}{4}(a + b)$ se coupant suivant la direction $[001]$ à 45° des axes de maille élémentaire.

Il est possible de définir une cellule élémentaire à faces centrées contenant huit unités formulaires dont les dimensions à 126°K sont $a = b = 10,48 \text{ \AA}$, $c = 6,90 \text{ \AA}$ (48). Le groupe de symétrie est $F\overline{4}d2$, les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ sont les diagonales de la cellule de West. Cette définition a l'avantage de laisser les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ inchangés au passage de la température de Curie, car à la transition les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ de la cellule de West subissent une rotation de 45° pour devenir les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ de la structure de la phase ferroélectrique.

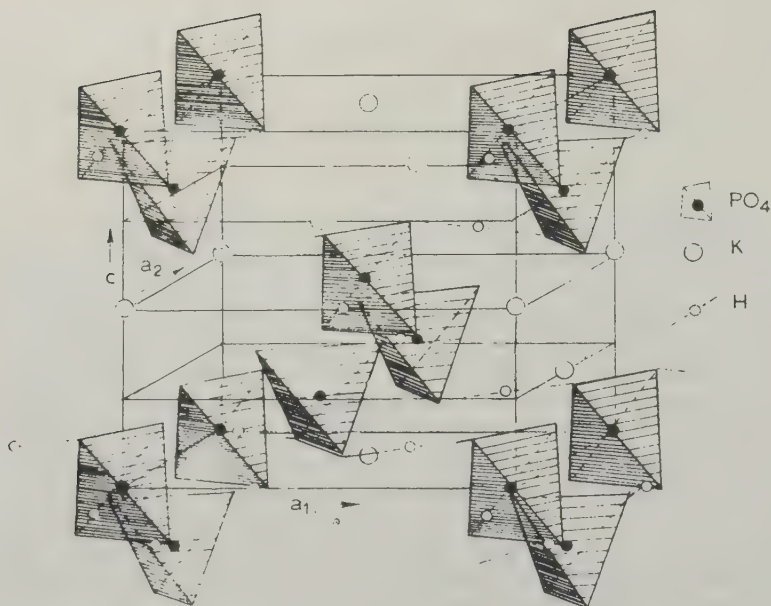


Figure. 14 — Structure de la cellule élémentaire du phosphate diacide de potassium à 300°K.

Dans la phase ferroélectrique le phosphate diacide de potassium cristallise dans le système orthorhombique, le groupe de symétrie auquel il appartient est $Fdd2 (C_{2v}^{19})$, il y a huit unités formulaires dans la maille élémentaire dont les dimensions sont à 116°K : $a = 10,53 \text{ \AA}$, $b = 10,44 \text{ \AA}$ et $c = 6,90 \text{ \AA}$ (48). L'axe d'ordre 4 de la structure de la phase paraélectrique devient l'axe d'ordre 2, direction polaire suivant laquelle apparaît la polarisation spontanée. Les éléments de symétrie de cette structure sont un axe polaire d'ordre 2 parallèle à la direction $[001]$, et deux plans de glissement $d = \frac{1}{4}(a+b)$ parallèles aux plans (100) et (010).

1 — Disposition des ions dans le cristal.

Trois éléments constituent le cristal : les atomes de potassium, les groupements phosphate et les atomes d'hydrogène.

Les groupements PO_4 sont des tétraèdres réguliers qui forment un réseau tétragonal du type diamant, résultant de la combinaison de deux sous-réseaux à volume centré. Les atomes de potassium constituent un réseau identique distant du précédent de $\frac{c}{2}$ dans la direction $[001]$ (126).

Les atomes d'hydrogène forment des liaisons par pont hydrogène $O - H \dots O$, entre deux atomes d'oxygène de deux groupes phosphate voisins. Chaque tétraèdre PO_4 est relié à quatre tétraèdres voisins par quatre liaisons par pont hydrogène d'environ 2,5 Å, l'arrangement est tel qu'un atome d'oxygène supérieur est relié à un atome d'oxygène inférieur d'un groupe voisin par une liaison par pont hydrogène perpendiculaire à la direction $[001]$. Les tétraèdres PO_4 possèdent la symétrie d'ordre deux autour de l'axe $\vec{c}$ dans les deux phases. (fig.14).

2 — Liaisons par pont hydrogène.

Le rôle important joué par ces liaisons dans le mécanisme de la transition ferroélectrique du phosphate diacide de potassium est mis en évidence par l'influence de la deutériation sur la température de Curie qui de 123°K passe à 213°K.

La direction des liaisons par pont hydrogène est déterminée par les deux atomes d'oxygène qu'elles relient, elle fait un angle de 0,5° avec le plan (001), les unes sont parallèles à la direction $[100]$, les autres à la direction $[010]$ directions équivalentes dans la structure de la phase paraélectrique. La longueur de ces liaisons est 2,487 Å à température ordinaire, elle varie peu avec la température et n'est pas beaucoup affectée par le changement de structure à la transition :

$d_{O \dots O} = 2,487 \text{ Å} (300^\circ\text{K}) ; 2,475 \text{ Å} (132^\circ\text{K}) ; 2,486 \text{ Å} (77^\circ\text{K}) (5).$

La position de l'atome d'hydrogène sur la liaison permet d'expliquer l'origine des dipôles électriques créant la polarisation spontanée. Les expériences de diffraction des neutrons de Bacon de Pease (5) ont montré que dans la phase paraélectrique la densité de répartition des atomes d'hydrogène est située le long de la direction de la liaison avec un maximum en son milieu, dans la phase ferroélectrique la densité de répartition est plus étroite et le maximum est décentré. Ce résultat a été confirmé récemment (46). Au-dessus de la température de transition les atomes d'hydrogène occupent une position symétrique par rapport aux deux atomes d'oxygène, en-dessous ils sont plus près d'un atome d'oxygène que de l'autre.

Il y a deux façons d'expliquer la position symétrique des atomes d'hydrogène dans la phase paraélectrique : ils sont distribués de façon statistique et désordonnée entre deux positions d'équilibre séparées d'environ 0,50 Å, ou bien ils effectuent des mouvements anharmoniques le long des liaisons par pont hydrogène.

Pour expliquer l'existence des dipôles électriques Slater (111) a supposé que chaque tétraèdre PO_4 a deux des quatre atomes d'hydrogène qui l'entoure à proximité de lui, formant le groupement $H_2PO_4^-$. Les résultats expérimentaux (5,46) vérifient cette hypothèse et conduisent à trois arrangements possibles des atomes d'hydrogène sur les quatre liaisons issues d'un tétraèdre PO_4 .

- les deux atomes d'hydrogène près des atomes d'oxygène supérieurs.
- les deux atomes d'hydrogène près des atomes d'oxygène inférieurs.
- un atome d'hydrogène près d'un atome d'oxygène supérieur et un atome d'hydrogène près d'un atome d'oxygène inférieur.

Chacun de ces trois arrangements crée un dipôle H_2PO_4^- . Dans les deux premiers cas ce dipôle est dirigé dans la direction $[001]$ dans le sens positif ou dans le sens négatif, alors que dans le troisième cas le dipôle est dirigé dans une des quatre directions perpendiculaires à $[001]$. Dans la phase ferroélectrique la polarisation est dirigée suivant la direction $[001]$, les atomes d'hydrogène sont donc arrangés de façon ordonnée, tous près des atomes d'oxygène supérieurs ou tous près des atomes d'oxygène inférieurs puisque les atomes d'hydrogène possèdent deux positions d'équilibre et peuvent passer de l'une à l'autre (5). Ceci explique le phénomène de renversement de la polarisation spontanée.

II — FERROELECTRICITE.

1 — Propriétés diélectriques.

Le phosphate diacide de potassium est piézoélectrique à toutes températures et de plus ferroélectrique en-dessous de la température de transition, il présente un effet électrooptique intense dans la phase paraélectrique. L'étude de la variation de la constante diélectrique le long de la direction $[001]$ en fonction de la température (55, 26) montre une variation intense au passage de la température de Curie, la valeur du maximum de ϵ_c est de l'ordre de 10^5 , une étude réalisée au laboratoire (125) a donné pour cette valeur $\epsilon_c = 3,54.10^4$. La valeur de la constante diélectrique mesurée suivant la direction $[100]$ est plus faible que celle de ϵ_c , mais elle est plus élevée que pour un diélectrique ordinaire, elle croît lentement quand la température diminue et subit une petite chute à la transition (26).

La substitution du deutérium à l'hydrogène a un effet important sur la température de Curie qui passe de 123°K à 213°K , ainsi que sur la valeur de la constante de Curie qui passe de $3,1.10^{30}$ à $4,2.10^{30}$, mais elle n'affecte pas les propriétés diélectriques du cristal.

L'étude de la variation de la polarisation spontanée en fonction de la température (3) montre une chute rapide vers zéro au voisinage de la température de transition, ceci indique une transition du premier ordre, cependant le phénomène n'est pas aussi net que dans le cas du titanate de baryum.

2 — Structure et ferroélectricité.

D'après Slater (111) l'association de deux atomes d'hydrogène à un tétraèdre PO_4 crée un dipôle H_2PO_4^- ; ces dipôles créent la polarisation spontanée. Le changement de structure qui se produit à 123°K ordonne les atomes d'hydrogène sur les liaisons et oriente les dipôles dans la direction $[001]$ dans le sens positif ou négatif, il en résulte une composante non nulle dans cette direction.

Soient N le nombre total de dipôles H_2PO_4^- , N_+ et N_- le nombre de dipôles orientés dans le sens positif et négatif dans la direction $[001]$, et N_0 le nombre de dipôles orientés dans une direction perpendiculaire à $[001]$.

Nous avons les relations : $N = N_0 + N_+ + N_-$ et $\nu_0 + \nu_+ + \nu_- = 1$

en posant $\nu_+ = \frac{N_+}{N}$, $\nu_- = \frac{N_-}{N}$ et $\nu_0 = \frac{N_0}{N}$

Si nous posons $x = \nu_+ + \nu_-$, nous pouvons écrire la polarisation spontanée sous la forme $P = N \mu x$, où μ est le moment dipolaire électrique du groupe H_2PO_4^- . Le cristal est non polaire si x est nul ; pour cette valeur de x , l'énergie libre $A = U - TS$ présente un minimum. La valeur non nulle de la polarisation $P = \pm N \mu$ est obtenue pour $x = \pm 1$, pour ces valeurs de x l'énergie libre A présente encore un minimum. Ces résultats de la théorie de Slater (111) prévoient une transition du premier ordre du type ordre-désordre. Dans cette hypothèse la structure de la phase paraélectrique résulte de la répartition des dipôles au hasard ; ils s'annulent statistiquement, alors que dans la phase ferroélectrique ils sont orientés dans une direction précise. L'expérience montre que la transition est bien du premier ordre (121) mais qu'elle se produit sur plusieurs degrés.

Les atomes d'hydrogène étant partagés entre deux tétraèdres PO_4 possèdent deux positions d'équilibre sur chaque liaison par pont hydrogène dans la phase ferroélectrique. L'application d'un champ électrique au cristal permet de faire passer les atomes d'hydrogène d'une position à l'autre. Ce mouvement qui éloigne l'atome d'hydrogène d'un tétraèdre PO_4 pour l'approcher d'un autre, a pour effet d'inverser le sens des dipôles électriques H_2PO_4^- , donc de renverser la polarisation spontanée.

III – ETUDE DES VIBRATIONS DE RESEAU.

1 – Bibliographie.

De nombreux auteurs ont étudié les modes de vibration du phosphate diacide de potassium dans ses deux phases par absorption infrarouge. En particulier pour déterminer la nature du mouvement des protons dans le cristal. Dans le domaine des hautes fréquences, ces études ont permis la détermination des fréquences des modes de déformation des groupements PO_4^- et des liaisons par pont hydrogène. Nous pouvons citer les travaux de Blinc et Hadzi (14), Hill et Ichiki (62), Pelah et coll. (65, 129). Chapelle (29) a étudié par diffusion Raman les modes de vibration du phosphate diacide de potassium à température ordinaire.

En 1961 la théorie de Cochran déplaça le champ d'investigation des hautes vers les basses fréquences. Les méthodes optiques d'étude de la transition de phase du phosphate de potassium et des cristaux analogues se développèrent rapidement. Parmi ces premiers travaux citons le travail de Barker (8) qui tenta d'étudier le mode ferroélectrique, décrit par Cochran, par réflexion dans l'infrarouge.

Un grand nombre d'études suivirent. Kaminov et Damen (67) furent les premiers à mettre en évidence le mode ferroélectrique et son déplacement avec la température par diffusion Raman, puis Cummins et Coll. par diffusion Brillouin (23). Blinc et coll. (78) ont étudié les modes de vibration du phosphate diacide

normal et deutérié à température ordinaire par diffusion Raman. Yoshinaga et coll. (71), Sugawara (115) utilisant la réflexion infrarouge, ont montré le déplacement d'une fréquence dans la phase paraélectrique. Notre étude (20) par transmission infrarouge dans le domaine des basses fréquences montre le déplacement du mode ferroélectrique prévu par Cochran et observé par Kaminov. L'étude de Coignac et Poulet (36) dans tout le domaine des hautes aux basses fréquences, par absorption infrarouge et diffusion Raman, permet de classer tous les modes normaux de vibration actifs dans le cristal. En diffusion Raman nous pouvons également citer les études récentes de Agrawal et Coll. (1) et Hammer (61).

La diffusion inélastique des neutrons s'est révélée être un moyen puissant d'étude du mode ferroélectrique, elle a été appliquée avec succès par Shirane (110) au cas du phosphate diacide de potassium deutérié.

2 – Résultats expérimentaux.

Nous avons réalisé l'étude des modes normaux de vibration actifs en absorption infrarouge, par spectroscopie à réseau en lumière polarisée de 12 à 250cm^{-1} à deux températures 80 et 300°K . (20).

Les lames étudiées ont été taillées dans un monocristal de phosphate diacide de potassium que nous avons préparé par évaporation lente à température constante d'une solution saturée dans l'eau. Elles sont parallèles aux plans (010) de la structure tétragonale et (001) de la structure orthorhombique, leur épaisseur est voisine de $20\text{ }\mu\text{m}$. Nous avons préparé une lame très mince, d'épaisseur inférieure à $10\text{ }\mu\text{m}$, parallèle au plan (010) pour préciser la fréquence des modes de vibration actifs à la température ordinaire (fig. 16b).

Au cours de l'étude à la température ordinaire, le champ électrique de l'onde incidente est successivement parallèle aux directions [100] et [001] de la structure tétragonale (fig. 15a, 16b), à la température de l'azote liquide il est parallèle aux mêmes directions (fig 15b, 16b) puis parallèle aux directions [100] et [010] de la structure orthorhombique (fig 17).

Pour étudier l'influence de la transition ferroélectrique sur les modes normaux de vibration polarisés suivant l'axe $\vec{c}$, nous avons mesuré l'absorption à huit températures différentes de part et d'autre de la température de Curie (fig. 15a,b). Cette étude nous permet de connaître le déplacement de la fréquence du mode ferroélectrique en fonction de la température (fig. 18), ainsi que la variation de la transmission d'une lame de $20\text{ }\mu\text{m}$ de phosphate diacide de potassium pour trois fréquences déterminées (fig. 22a et b).

Nous observons sept maximums d'absorption à la température ordinaire et dix à la température de l'azote liquide. Les valeurs des fréquences qui leur correspondent sont reportées dans le tableau 7, la polarisation des vibrations est indiquée.

Nos résultats sont en accord avec ceux de la littérature, qu'ils soient obtenus par transmission infrarouge (36), par réflexion infrarouge (8, 71, 115) ou par diffusion Raman (29, 67, 78, 36).

Les figures (19 et 18) montrent l'intensité du mode ferroélectrique de fréquence 84cm^{-1} à 300°K et son déplacement vers les basses fréquences quand la température diminue dans la phase paraélectrique. Dès le passage de la température de Curie l'intensité de ce mode diminue (fig. 15b) et devient très faible à la température de l'azote liquide.

300°K				80°K				
Poudre	$\vec{E}/\vec{a}$	$\vec{E}/\vec{c}$	Symétrie	Symétrie	$\vec{E}/\vec{c}$	$\vec{E}/\vec{c}$	$\vec{E}/\vec{a}$	$\vec{E}/\vec{b}$
		84(ω_-)	(B ₂)	(A ₁)	133			
				(B ₁ -B ₂)			86	82
93,5	94		E	B ₁ -B ₂		96;103	96;102,5	96;102,5
105	102		E	B ₁ -B ₂		114	114	114
126	121,5		E	B ₁ -B ₂		130	130	130
		185(ω_+)	B ₂	A ₁	218			
185	177		E	B ₁ -B ₂		197-177	182	182
	200		E	B ₁ -B ₂		232-214	222	222
				A ₁	non observée			

(B₂) mode de vibration non prévu par la théorie des groupes

Tableau 7 — Phosphate diacide de potassium. Fréquences des modes de vibration actifs en absorption infrarouge (en cm^{-1}).

3 — Dénombrement des modes normaux de vibration.

Connaissant le groupe de symétrie auquel appartient le cristal dans ses deux phases et le site des atomes dans la cellule primitive qui dans le cas du phosphate diacide de potassium ne coïncide pas avec la maille élémentaire, nous pouvons calculer le nombre de modes normaux actifs en absorption infrarouge en appliquant les résultats de la théorie des groupes rappelés dans l'annexe I.

Dans chacune des deux structures la cellule primitive contient deux unités formulaires KH_2PO_4 et non quatre comme la maille élémentaire. Nous avons vu (annexe I) que c'est la cellule primitive du cristal, base de la cellule de Bravais, qui permet de calculer le nombre des modes normaux. Chaque unité étant formée de 8 atomes il y a donc $3Zn-3=45$ modes normaux de vibration possibles dans le cristal de phosphate diacide de potassium. Ils se répartissent en modes covalents, modes ioniques et modes de libration (annexe I). Il est nécessaire de répartir les atomes en ions simples et en ions complexes pour calculer le nombre de modes de chaque catégorie, car dans le cas présent nous considérons un cristal ionique et non pas un cristal moléculaire à molécules rigides comme dans le cas de la thiourée. Chaque unité KH_2PO_4 est formée d'un ion potassium et d'un ion complexe H_2PO_4^- que nous considérons comme formant un tout. Ainsi nous avons : $n=2.2=4$ ions par cellule primitive, $m=2.1=2$ ions complexes par cellule primitive et $l=2.6=12$ atomes formant les ions complexes de la cellule primitive.

C'est-à-dire ;

$$3(l - m) = 3(12 - 2) = 30 \text{ modes de vibration covalents}$$

$$3.m = 3.2 = 6 \text{ modes de libration}$$

$$3.n - 3 = 3.4 - 3 = 9 \text{ modes ioniques.}$$

D_{2d}	E	$2S_4(c)$	S_4^2	$2C_2$	$2\sigma_d$	n^*	n_i^*	T	T'	R'	IR	R
A ₁	1	1	1	1	1	4	3	0	0	1	I	A
A ₂	1	1	1	-1	-1	5	4	0	0	1	I	I
B ₁	1	-1	1	1	-1	6	4	0	2	0	I	A
B ₂	1	-1	1	-1	1	7	5	1	1	0	M _C	A
E	2	0	-2	0	0	13	7	1	3	2	M(xy)	A

Tableau 8

D_{2d}^{12}

C_{2v}	E	$C_2(c)$	$\sigma(cb)$	$\sigma(ca)$	n^*	n_i^*	T	T'	R'	IR	R
A ₁	1	1	1	1	11	8	1	1	1	Mc	A
A ₂	1	1	-1	-1	11	8	0	2	1	I	A
B ₁	1	-1	1	-1	13	7	1	3	2	Mb	A
B ₂	1	-1	-1	1	13	7	1	3	2	Ma	A

Tableau 9

C_{2v}^{19}

Table des caractères du phosphate diacide de potassium

n = nombre total de vibrations.

n_i = nombre de vibrations internes.

* = (109) Shur.

La connaissance des éléments de symétrie et des sites des atomes dans la cellule primitive ainsi que celle des tableaux de caractères des groupes finis D_{2d} et C_{2v} isomorphes des groupes infinis D_{2d}^{12} et C_{2v}^{19} auxquels le cristal appartient, nous permet de calculer les tables de caractères du phosphate diacide de potassium (tableau 8 et 9) qui classent les quinze modes normaux de vibration de réseau et prévoient leur activité en absorption infrarouge et diffusion Raman. Dans la phase paraélectrique les modes actifs en absorption infrarouge se répartissent en deux classes dont l'une est doublement dégénérée classe E, le calcul prévoit l'activité d'un mouvement de translation dans la classe B₂, et de deux mouvements de libration et de trois mouvements de translation dans la classe E. Dans la phase ferroélectrique, les modes actifs se répartissent en trois classes, les classes B₁ et B₂ sont équivalentes, le calcul prévoit l'activité de

sept mouvements de translation et de cinq mouvements de libration au total. L'étude en lumière polarisée permet de mettre en évidence ces mouvements et de déterminer leur fréquence.

4 — Représentation des modes normaux de vibration.

Shur a donné la représentation des vecteurs de base irréductibles qui se transforment comme les représentations irréductibles des groupes d'espace D_{2d}^{12} et C_{2v}^{19} pour un vecteur d'onde nul (109). Dans un mode normal de vibration le mouvement des atomes est une combinaison linéaire des vecteurs de base déterminés par Shur, appartenant à la même classe de symétrie. La représentation des vecteurs de base correspond au classement des modes normaux défini dans l'annexe I. Nous n'étudions pas les modes covalents correspondant aux mouvements de déformation interne de l'ion complexe dont les fréquences sont élevées (65, 129). Nous n'étudions que les modes ioniques ou de translation et les modes de libration. Pour cela nous ne considérons que deux ions l'ion K^+ et l'ion complexe $H_2PO_4^-$.

Les modes ioniques décrivent les mouvements relatifs des ions K^+ et $H_2PO_4^-$ considérés comme des sphères rigides. Les directions suivant lesquelles s'effectue le déplacement des ions sont les directions des axes cristallographiques. La fréquence de ces modes est fonction des masses des ions et des forces interioniques.

Les modes de libration sont dus aux mouvements des ions complexes $H_2PO_4^-$. Ce sont les librations qu'ils peuvent effectuer autour de leurs axes principaux d'inertie. Dans ces modes normaux il n'y a pas de déformation des tétraèdres, ni déplacement des atomes les uns par rapport aux autres. La fréquence de ces modes est basse, du même ordre de grandeur que celles des précédents.

IV — DISCUSSION.

Les résultats expérimentaux montrent l'influence de la transition ferroélectrique sur les modes normaux de vibration du réseau du phosphate diacide de potassium. Nous avons mis en évidence un mode de vibration polarisé suivant la direction $[001]$, dont l'intensité, l'amortissement et le comportement de la fréquence en fonction de la température sont analogues à ceux du mode ferroélectrique de la théorie de Cochran (33,34) (annexe II). De nombreux travaux expérimentaux prouvent que la transition subie par le cristal est du type ordre-désordre; cependant nos résultats montrant la contribution d'un mode de vibration du réseau à la valeur élevée de la constante diélectrique, semblent prouver que la ferroélectricité du phosphate diacide de potassium est du type résonance plutôt que du type relaxation.

1 — Vibration de réseau dans les phases para et ferroélectrique.

Le dénombrement des modes normaux de vibration du réseau (tableau 8 et 9) ne prévoit pas une augmentation importante du nombre des vibrations actives en absorption infrarouge due à la modification de la géométrie de la cellule primitive comme c'est le cas pour la thiourée. Un seul mode de vibration, appartenant à la classe de symétrie A_1 , doit apparaître dans la phase ferroélectrique en plus de ceux qui sont déjà actifs dans la phase paraélectrique.

Nos résultats vérifient les prévisions de la théorie des groupes appliquée aux structures déterminées pour chacune des deux phases (fig. 15a et b, 16b, 17) (tabl. 8 et 9). Dans la phase paraélectrique à 300°K, nous observons l'activité des cinq modes prévus dans la classe E et de deux modes dans la classe B_2 alors qu'un seul est attendu. Dans la phase ferroélectrique, à 80°K, nous observons l'activité de deux modes de vibration dans la classe A_1 , alors que deux sont attendus. Le dénombrement des vibrations (tabl. 9) prévoit l'activité de cinq modes dans chacune des deux classes B_1 et B_2 ; nos résultats font apparaître l'activité de huit modes suivant la direction $[110]$ (fig. 16) et sept modes suivant les directions $[100]$ et $[010]$ (fig. 17), ces deux dernières correspondent aux classes B_1 et B_2 (tabl. 7). L'étude par absorption infrarouge permet de confirmer les groupes de symétrie attribués au phosphate diacide de potassium dans les deux phases : D_{2d}^{12} et C_{2v}^{19} .

Il n'est pas possible d'attribuer à chaque fréquence observée un type de mouvement comme nous l'avons fait pour les modes de vibration de réseau de la thiourée, car chaque mode appartenant à une classe de symétrie particulière peut être représenté par la combinaison des vecteurs de base de la même classe de symétrie.

a) Modes de vibration polarisés dans une direction perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$.

A la température ordinaire, quand le champ électrique de l'onde incidente est parallèle à la direction $[100]$, l'absorption est considérable (fig. 16a — 16b), elle résulte surtout de processus de différence à deux phonons. La forte anharmonicité des liaisons par pont hydrogène et l'effet du désordre de la phase paraélectrique contribuent fortement à ce continuum d'absorption. Nous observons cinq modes de vibration de fréquence : 94, 102, 115, 174 et 200 cm^{-1} appartenant à la classe E (tableau 7). L'absorption infrarouge permet d'observer les cinq modes prévus par la théorie des groupes bien que Poulet et Coignac (36) n'en ont observé que quatre par la même technique. Barker (8), Yoshinaga et coll. (71), Nakamura et Coll (115) ont observé cinq modes de vibration polarisés dans cette direction par réflexion infrarouge.

A la température de l'azote liquide l'absorption est beaucoup plus faible puisque le désordre disparaît dans la phase ferroélectrique. L'étude d'une lame de 20 μm d'épaisseur suivant les directions $[100]$ et $[010]$ permet d'observer l'activité de sept modes de vibration appartenant à chacune des classes B_1 et B_2

alors que seulement cinq sont prévus dans chacune de ces classes (fig.17, tableau 7). En tenant compte du dénombrement des modes de vibration par la théorie des groupes, nous pouvons relier les modes de vibration actifs à 80°K à ceux qui sont actifs à 300°K (tableau 7), chaque mode de symétrie E donne naissance à un mode de symétrie B₁ et B₂ dès la température de transition (fig. 16a) ; le mode de fréquence 94cm⁻¹ (E) donne naissance à un doublet 96-102,5cm⁻¹ (B₁ et B₂), cependant il ne correspond aucun mode de vibration de la classe E aux modes de fréquence 82 et 86cm⁻¹ (B₁ et B₂). Ces vibrations ne sont actives à 80°K que lorsque le champ électrique de l'onde incidente est parallèle aux axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ de la structure orthorhombique (fig.17). La variation des fréquences des modes appartenant à la classe de symétrie E est faible quand on passe de 300 à 80°K, alors que leur intensité diminue fortement par suite de l'ordre créé par la transition de phase.

La figure 16b montre la transmission d'une lame très mince ($e \leq 10 \mu\text{m}$) de phosphate diacide de potassium de 50 à 250cm⁻¹. A la température de l'azote liquide, le champ électrique de l'onde incidente est parallèle à la direction [110] de la structure orthorhombique. Nous observons l'activité de huit modes de vibration (tabl. 7). Bien que dans cette étude la direction du champ électrique de l'onde incidente fasse un angle de 45° avec les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ de la structure orthorhombique, nous retrouvons l'activité des mêmes modes de vibration que dans l'étude des directions [100] et [010] (fig. 17, tabl. 7). Cette lame étant très mince, nous avons dédoublé les modes de vibration de fréquence 182 et 222cm⁻¹ observés à 80°K (fig. 17). Ces résultats montrent que quelle que soit l'orientation suivant laquelle est étudiée une lame (001) de phosphate diacide de potassium dans la phase ferroélectrique, il apparaît un mélange des modes de vibration des classes B₁ et B₂ suivant toutes ces directions. Tout se passe comme si les cinq modes normaux de vibration de chacune de ces deux classes étaient actifs dans toutes les directions du plan (001) et formaient une classe dégénérée contenant dix modes. La théorie des groupes prévoit la levée de la dégénérescence des modes de la classe E au passage de la température de transition, mais l'expérience ne vérifie que le dédoublement de chaque mode. Cette anomalie, que nous avons également observé dans l'étude des modes de vibration du phosphate diacide de rubidium (chap. V, III, 1), a été signalée par d'autres auteurs pour le phosphate diacide de potassium, qu'il soit étudié par absorption infrarouge (36) ou par diffusion Raman (1, 61), ces résultats montrent que l'expérience ne permet pas de séparer les modes de vibration des classes B₁ et B₂. Ces travaux font apparaître l'activité d'un nombre de modes supérieur à celui que prévoit le dénombrement de la théorie des groupes.

Une interprétation possible de ce phénomène est à rechercher dans la structure de la phase ferroélectrique du phosphate diacide de potassium. Un cristal ferroélectrique est constitué de domaines microscopiques dans lesquels les dipôles sont orientés positivement ou négativement par rapport à l'axe ferroélectrique (chap. I). Dans le cas considéré, les domaines positifs entraînent l'orientation positive des axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ par rapport à l'axe $\vec{c}$ dans la structure orthorhombique (chap. IV, II, 2) alors que l'existence des domaines négatifs entraîne la permutation des axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$. Puisque le cristal n'est soumis à aucun

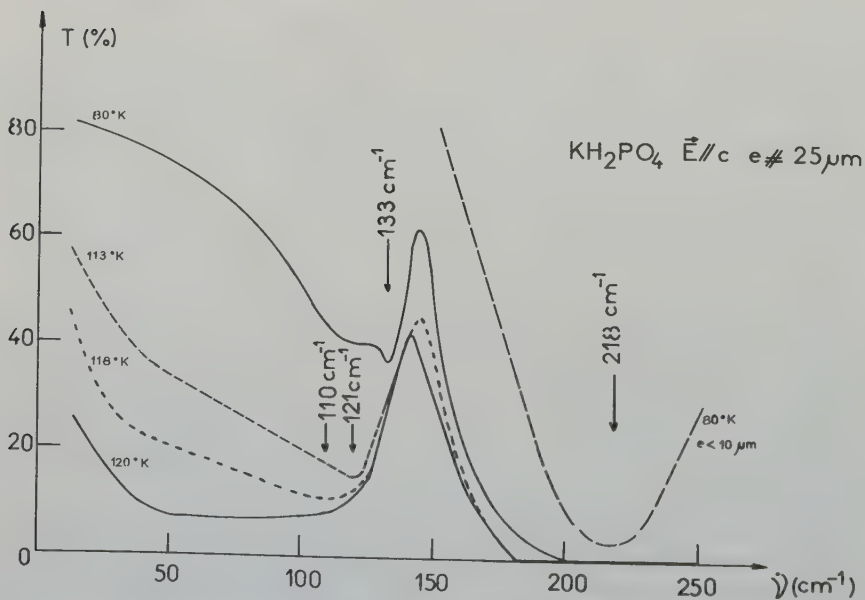
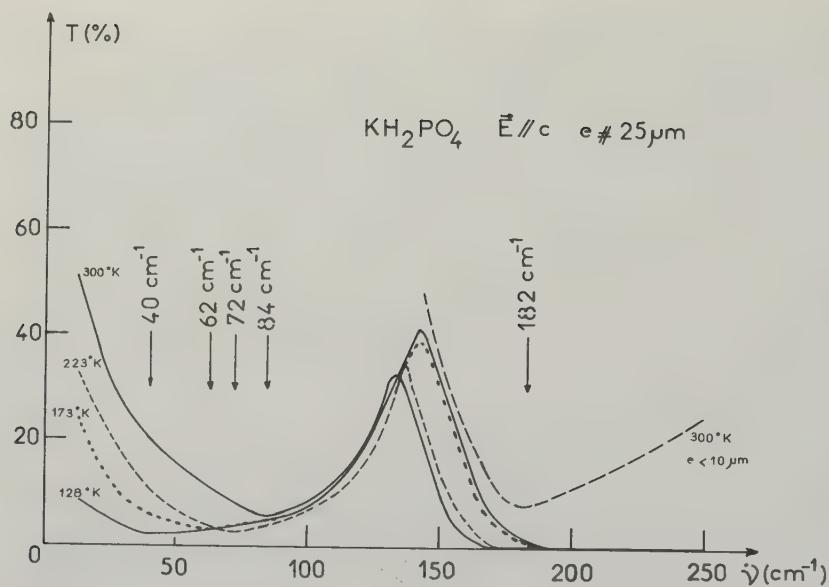


Figure. 15 — Transmission d'une lame (010) de phosphate diacide de potassium, le champ électrique est parallèle à la direction [001].
a — Phase paraélectrique.
b — Phase ferroélectrique.

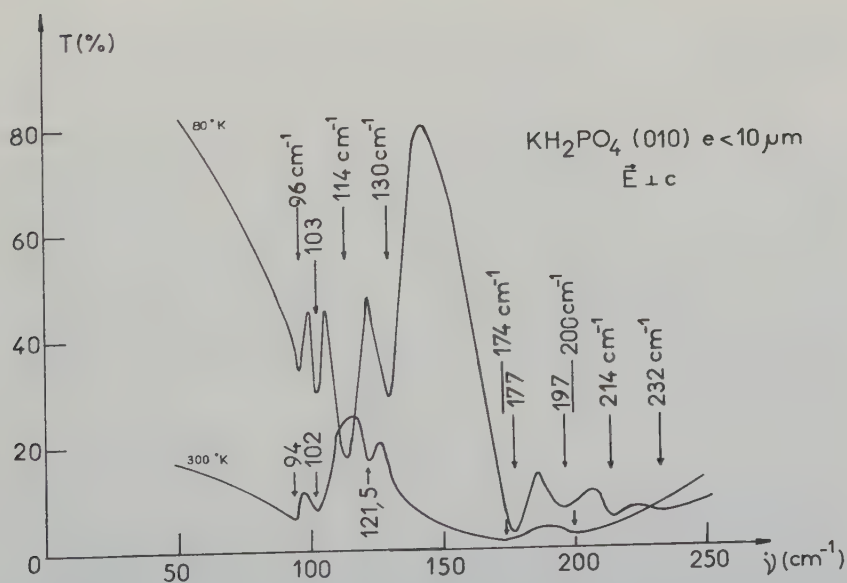
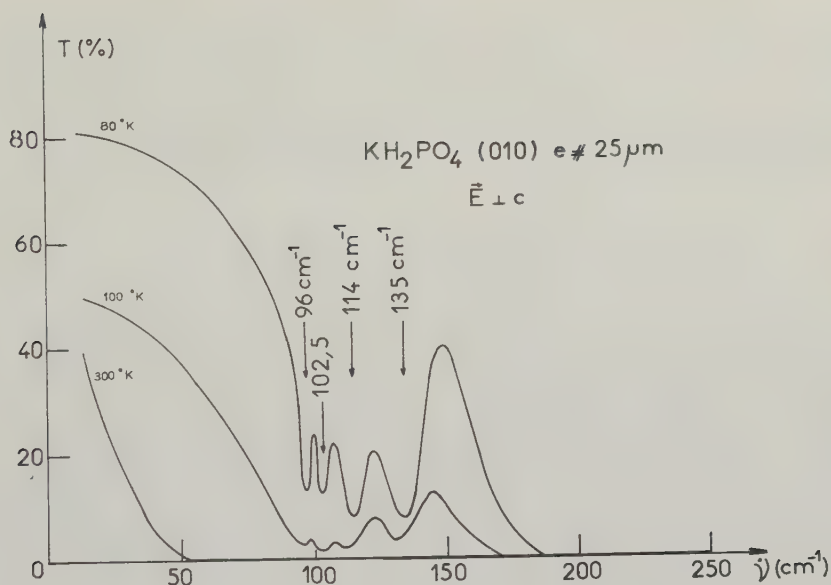


Figure. 16 – a et b – Transmission d'une lame (010) de phosphate diacide de potassium à 80 et 300°K, le champ électrique est perpendiculaire à la direction [001].

champ électrique qui orienterait tous les domaines dans le même sens, nous devons supposer pour expliquer les résultats expérimentaux, que les lames étudiées contiennent une proportion voisine de domaines positifs et négatifs, ce qui entraîne l'impossibilité d'observer séparément les modes de vibration des classes B_1 et B_2 qui correspondent respectivement à la direction du champ électrique de l'onde incidente parallèle à l'axe $\vec{b}$ et à l'axe $\vec{a}$ (tabl. 9).

b — Modes de vibration polarisés suivant l'axe $\vec{c}$.

A la température ordinaire l'absorption du phosphate diacide de potassium est moins intense quand le champ électrique est parallèle à la direction $[001]$ (fig. 15a). Nous observons l'activité de deux modes de vibration de fréquence 84 et 182cm^{-1} appartenant à la classe de symétrie B_2 alors que l'activité d'un seul mode de translation est prévue dans cette classe (tabl. 8). Ce résultat est un argument en faveur des théories récentes dues à Cochran (33, 34) et Kobayashi (73) qui attribuent la cause de la transition de phase des cristaux de ce type à l'existence d'un mode mou de basse fréquence ω_- dû au mouvement d'effet tunnel des protons le long des liaisons par pont hydrogène, couplé au mouvement d'antittranslation des ions K^+ et PO_4^{3-} le long de l'axe $\vec{c}$ (73). Ce mode de symétrie B_2 a été observé par Kaminov et Damen (67) par diffusion Raman et par nous par absorption infrarouge (20). Nous attribuons à ω_- la valeur 84cm^{-1} et à ω_+ la fréquence 182cm^{-1} .

A la température de l'azote liquide le cristal est supertransparent de 10 à 150cm^{-1} alors qu'au delà de 150cm^{-1} l'absorption conserve une intensité voisine de celle qu'elle a à la température ordinaire (fig. 15b). Nous observons deux modes de vibration de fréquence 133 et 218cm^{-1} appartenant à la classe de symétrie A_1 . Le dénombrement en prévoit deux (tabl. 9) cependant nous n'observons pas le mode de libration attendu, car c'est le mode ω_- qui est actif à la fréquence 133cm^{-1} . Nous avons vérifié qu'à la température de l'hélium liquide l'intensité de ce mode diminue encore sans que toutefois l'absorption disparaisse complètement. Au contraire l'intensité du mode de haute fréquence est analogue aux deux températures de l'expérience et sa fréquence varie peu entre ces deux températures (fig. 15a, 15b).

2 — Influence de la variation de la température sur les modes de vibration polarisés suivant l'axe $\vec{c}$.

L'étude des modes de vibration polarisés dans une direction parallèle à l'axe $\vec{c}$ de 300 à 80°K montre que le mode de fréquence 182cm^{-1} à 300°K a un comportement normal en fonction de la température : quand celle-ci diminue, la fréquence augmente, la transition ferroélectrique n'exerce aucune influence ni sur la valeur de sa fréquence ni sur son intensité qui reste sensiblement constante (fig. 15a et b).

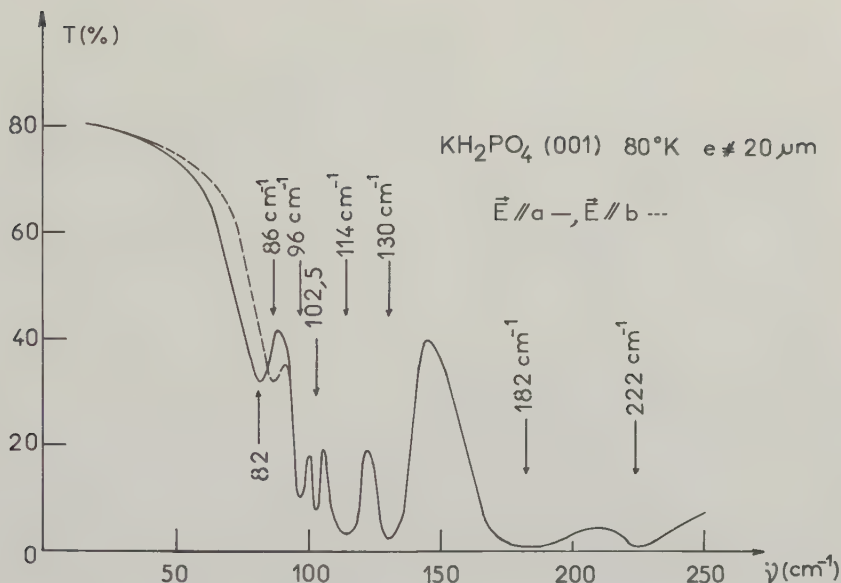


Figure. 17 — Transmission d'une lame (001) de phosphate diacide de potassium à 80°K, le champ électrique est parallèle aux directions [100] et [010] de la structure ferroélectrique.

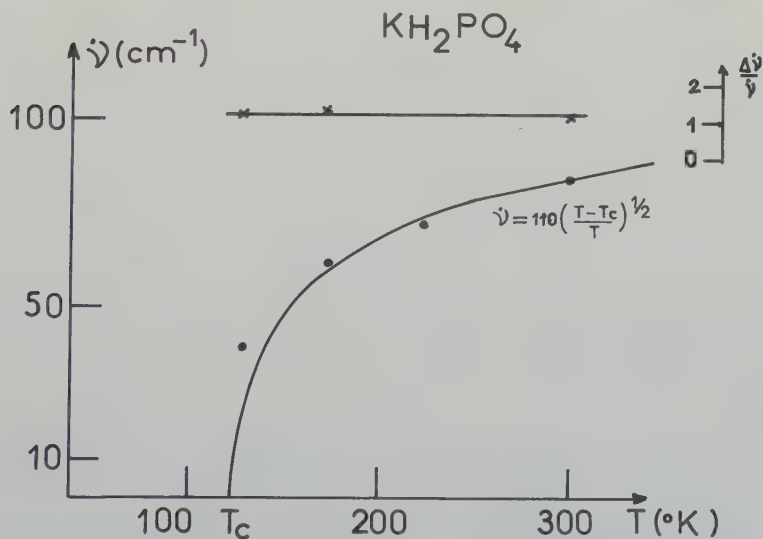


Figure. 18 — Variation de la fréquence du mode mou et coefficient d'amortissement en fonction de la température.

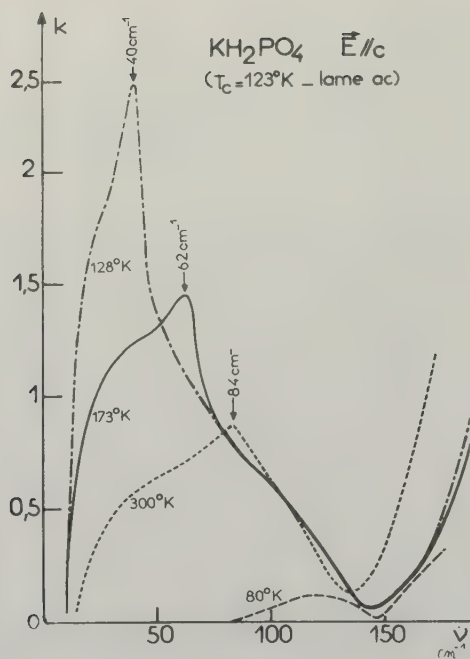


Figure. 19 — Indice d'absorption du phosphate diacide de potassium.

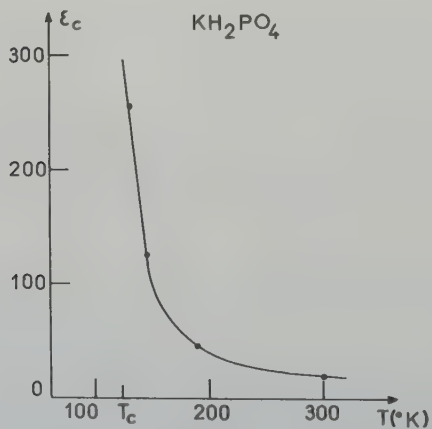


Figure. 20 — Variation de la constante diélectrique calculée $\epsilon_c(o)$ dans la phase paraélectrique.

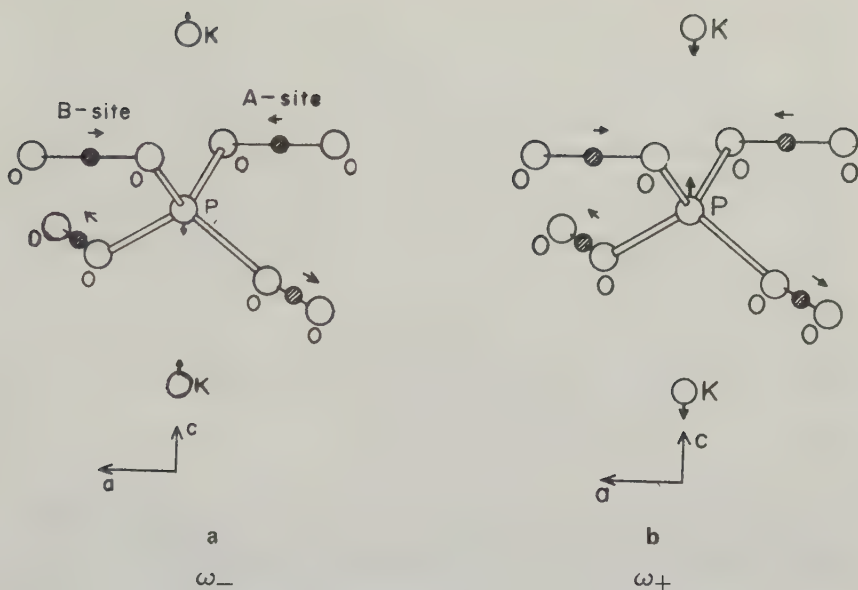


Figure 21 — a et b — Représentation des modes ω_- (a) et ω_+ (b) d'après Kobayashi (73).

Cette étude montre au contraire que le mode ω_- de fréquence 84cm^{-1} à 300°K dépend beaucoup de la température. La figure 18 indique la variation de sa fréquence qui diminue lentement à partir de 300°K puis tend rapidement vers zéro quand la température tend vers 123°K ; en-dessous de cette température la valeur de la fréquence augmente rapidement. A haute température ($T \gg T_C$) cette valeur tend vers une valeur constante (67). La figure 19 montre la variation de l'indice d'absorption $k = \frac{cK}{2\pi} \frac{e^{-Kx} (1-R)^2}{1-e^{-2Kx} R^2}$ calculé à partir du coefficient K en Neper par cm donné par la relation $T = \frac{cK}{2\pi} \frac{e^{-Kx} (1-R)^2}{1-e^{-2Kx} R^2}$. Nos résultats donnent la valeur de la transmission apparente T , ceux de Nakamura et coll. (115) et Yoshinaga et coll. (71) la valeur du pouvoir réflecteur R . Le maximum de k correspond à la fréquence d'un oscillateur de Lorentz, la largeur à mi-hauteur de la courbe $k = f(\frac{\nu}{\nu_0})$ donne le coefficient d'amortissement de l'oscillateur. Dans la phase paraélectrique l'intensité du mode ω_- augmente quand la température diminue et diminue considérablement dans la phase ferroélectrique dès que la température de transition est franchie (fig. 15b) ; le coefficient d'amortissement est sensiblement constant dans la phase paraélectrique (fig. 18).

Son comportement indique que ce mode de vibration est ou bien le mode mou de la théorie de Cochran (33, 34) ou bien un mode d'effet tunnel collectif

des protons tel que l'a décrit de Gennes (49). La valeur de sa fréquence à 300°K : 84cm^{-1} est très voisine de celle qu'a calculée Cochran pour cette température : 85cm^{-1} (34) ; dans le cas d'un mode d'effet tunnel la fréquence serait de l'ordre de 99cm^{-1} (67). Cependant la variation du carré de la fréquence n'est pas linéaire en fonction de la température, la variation de la fréquence ne suit pas la loi $\dot{\nu} = K(T - T_c)^{1/2}$ prévue par Cochran (33, 34) (fig. 18). Afin de trouver l'équation qui vérifie la variation de la fréquence avec la température nous pouvons considérer un oscillateur harmonique amorti dont la fréquence de résonance de l'oscillateur non amorti est ν_0 et γ la fonction d'amortissement. Traitant le problème de cette façon, Kaminov et Damen (67) ont obtenu la loi de variation de la fréquence ν_0 en fonction de la température :

$$\nu_0^2 = \left(\frac{Ck}{m} \right) \chi(o) T$$

l'expérience montre que : $\chi(o) = \frac{C}{T - T_c}$ (67)

d'où la loi : $\nu_0^2 = \frac{k}{m} \frac{T - T_c}{T}$

dans laquelle la constante $\sqrt{\frac{k}{m}}$ est la valeur de la fréquence ν_0 à haute température ($T \gg T_c$). Appliquée à nos résultats nous obtenons la loi :

$$\dot{\nu} = 110 \left(\frac{T - T_c}{T} \right)^{1/2}$$

qui vérifie bien la variation de fréquence observée de 300 à 123°K (fig.18). En-dessous de cette température la variation de la fréquence ne suit plus cette loi, la valeur de la fréquence augmente rapidement quand la température diminue (fig.15b).

3 – Contribution du mode mou à la valeur de la constante diélectrique.

La relation de Kramers Kronig [1], qui relie le comportement de la partie imaginaire de la constante diélectrique complexe en fonction de la fréquence à la partie réelle de basse fréquence, permet d'évaluer la contribution des modes de réseau à la valeur de la constante diélectrique.

La constante diélectrique complexe s'écrit :

$$\epsilon(\nu, T) = \epsilon'(\nu, T) - j \epsilon''(\nu, T)$$

La relation de Kramers Kronig est :

$$\epsilon'(o, T) - \epsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon''(\nu, T)}{\nu} d\nu \quad [1]$$

dans laquelle ϵ_∞ est la valeur limite de la constante diélectrique pour les fréquences situées au delà de celles pour lesquelles l'effet ferroélectrique est important, et $\epsilon'(o, T)$ la constante diélectrique statique dont la valeur est accessible à l'expérience. La connaissance de la variation de la partie imaginaire

de la constante diélectrique complexe en fonction de la fréquence à différentes températures permet de calculer la force de l'oscillateur représentant chaque mode de vibration du réseau, donc de connaître la contribution de ces modes à la valeur de la constante diélectrique.

L'étude de Nakamura et coll. (115) donne la variation de ϵ''_C de 1 à 400cm⁻¹ à quatre températures de la phase paraélectrique. L'intensité de la valeur du maximum de ϵ''_C correspondant au mode de basse fréquence augmente considérablement quand la température diminue vers 123°K, ainsi que nous l'avons observé pour l'indice d'absorption k et pour le coefficient d'absorption K (fig. 19), alors que pour le mode de haute fréquence l'intensité de ϵ''_C reste sensiblement constante quand la température diminue. A partir de ces résultats nous pouvons intégrer la fonction $\frac{\epsilon''(\nu)}{\nu}$ de 1 à 150cm⁻¹, domaine de fréquences dans lequel le mode de basse fréquence est le plus intense, puis calculer la valeur de $\epsilon'(0)$ par la relation de Kramers Kronig :

$$\epsilon'(0) = \epsilon_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{150} \frac{\epsilon''(\nu)}{\nu} d\nu$$

à quatre températures.

Les résultats de ce calcul sont résumés dans le tableau 10, la figure 20 montre la variation de $\epsilon'_C(0)$ calculée, en fonction de la température dans la phase paraélectrique. Nous observons une variation hyperbolique de $\epsilon'_C(0)$ qui obéit à la loi de Curie Weiss. Les valeurs obtenues sont en accord avec les résultats expérimentaux de la constante diélectrique mesurée suivant l'axe $\vec{c}$ par Bush (26).

T°K	$\frac{2}{\pi} \int_0^{150} \frac{\epsilon''}{\nu} d\nu$	$\epsilon_C(0)$		$\epsilon_C(26)$
300	11,753	15	18,6	30
188	38,6	41,6	45,2	
145	117,5	120,5	124,6	100
130	250	253	256,6	300
		$\epsilon_{\infty}=3(8)$	$\epsilon_{\infty}=6,6(71)$	

Tableau 10

Le mode de fréquence 84cm⁻¹ à 300°K appartenant à la classe de symétrie B₂ dans la phase paraélectrique est responsable de la valeur élevée de la constante diélectrique mesurée suivant l'axe $\vec{c}$, il est responsable de la transition ferroélectrique subie par le phosphate diacide de potassium. Son intensité et la

variation de sa fréquence avec la température nous conduisent à dire que ce mode est le mode ferroélectrique ou mode mou de la théorie de Cochran.

4 — Nature des modes de vibration de réseau.

Depuis le travail de Slater (111), les propriétés ferroélectriques du phosphate diacide de potassium ont été intensivement étudiées, mais aucune théorie n'a réussi à expliquer entièrement les mécanismes microscopiques de la transition de phase.

Au paragraphe I — 2 nous avons rappelé l'existence et l'importance des très courtes liaisons par pont hydrogène reliant les groupements PO_4 . La diffraction des neutrons (5) montre le mouvement de chaque proton dans un double puits de potentiel le long de ces liaisons; dans la phase paraélectrique les deux positions sont stables alors que dans la phase ferroélectrique les protons se localisent dans un site déterminé par suite de la dissymétrie des puits de potentiel. Cependant l'expérience ne montre pas si ces mouvements s'effectuent par saut des protons au-dessus de la barrière de potentiel (111) ou par effet tunnel à travers cette barrière. Ce dernier modèle a été introduit par Blinc (15) et de Gennes (49) pour expliquer l'effet isotopique important de la température de Curie et les modes de vibration tels que le mode ferroélectrique de classe B_2 (78). Cependant le travail de Blinc (78) ne permet pas d'affirmer que ce mode est purement un mode d'effet tunnel collectif (67, 20, 78); Blinc suppose la possibilité d'un couplage entre le mode d'effet tunnel et les modes de réseau.

La diffraction des rayons X (48) et des neutrons (107) a mis en évidence le déplacement fini des ions K^+ et PO_4^{3-} le long de l'axe $\vec{c}$ dans la phase ferroélectrique à partir de la position d'équilibre qu'ils occupent dans la phase paraélectrique; l'amplitude du déplacement correspond à la polarisation spontanée observée en-dessous de 123°K. Ainsi les déplacements ioniques qui accompagnent la transition ordre-désordre du système des protons suggèrent que dans la transition ferroélectrique, le système des protons est couplé aux ions K^+ et PO_4^{3-} . L'hypothèse de Blinc qui considère uniquement le système des protons apparaît insuffisante pour expliquer le mécanisme de la transition de phase. Récemment Kobayashi (73) a proposé un modèle de dynamique du réseau pour expliquer la transition ferroélectrique des cristaux du type du phosphate diacide de potassium reposant sur l'hypothèse du couplage entre les mouvements d'effet tunnel des protons le long des liaisons par pont hydrogène et le mode de vibration des ions K^+ et PO_4^{3-} le long de l'axe $\vec{c}$ par interaction électrostatique du type de Coulomb. La fréquence d'un des deux modes du couplage tend vers zéro quand la température tend vers la température de Curie, et en-dessous de celle-ci, le mode disparaît donnant naissance à la polarisation spontanée dans la direction [001]. Cette description est très voisine de celle qu'a donnée Cochran (33, 34), cependant dans le cas du phosphate diacide de potassium c'est l'oscillation des protons entre les deux puits de potentiel qui fait tendre la fréquence d'un mode de vibration vers zéro, alors que pour les cristaux qui subissent une transition du type déplacement comme le titanate de baryum,

ce sont les termes anharmoniques des vibrations du réseau qui font tendre la fréquence d'un mode optique transversal vers zéro (33, 34). L'hypothèse de Kobayashi repose sur les faits expérimentaux qui montrent que la transition ferroélectrique est due à l'ordre du système des protons et la polarisation spontanée au déplacement fini des ions K^+ et PO_4^{3-} le long de l'axe $\vec{c}$.

Pour résoudre le problème de dynamique du réseau, Kobayashi (73) considère l'hamiltonien du système constitué par les protons et les ions K^+ et PO_4^{3-} :

$$H = H_p + H_{pL} + H_L \quad [1]$$

où H_p est l'hamiltonien du système des protons, qui décrit le mouvement d'effet tunnel des protons dans un double puits de potentiel et leur interaction dipôle-dipôle. H_{pL} décrit l'interaction entre le mode de vibration d'effet tunnel et le mode de vibration du complexe $[K - PO_4]$, H_L décrit la vibration du complexe $[K - PO_4]$ le long de l'axe $\vec{c}$. Les différents hamiltoniens s'écrivent :

$$\begin{aligned} H_p &= - (2 \Omega_T) \sum_i X_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} Z_i Z_j \\ H_{pL} &= - \sum_{\vec{q}} F_{\vec{q}} Q_{\vec{q}} Z_{-\vec{q}} \\ H_L &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} (P_{\vec{q}} P_{-\vec{q}} + \Omega_{\vec{q}}^2 Q_{\vec{q}} Q_{-\vec{q}}) \end{aligned} \quad [2]$$

Ω_T est la fréquence d'effet tunnel, J_{ij} un terme d'interaction dipôle-dipôle entre les protons, X_i et Z_i les composantes en x et z du spin associé aux protons, $Q_{\vec{q}}$ représente l'énergie d'interaction entre les protons et les ions, $F_{\vec{q}}$ est le coefficient de couplage entre les deux modes, $\Omega_{\vec{q}}$ la fréquence du mode de vibration du complexe $[K - PO_4]$.

Dans la limite des grandes longueurs d'onde, ($\vec{q} \rightarrow 0$), le coefficient $F_{\vec{q}}$ tend vers une valeur finie F.

Dans le cadre d'une théorie linéaire, le calcul de Kobayashi conduit à la relation de dispersion :

$$\omega^2 = \frac{1}{2} \left\{ \left(\omega_p^2(\vec{q}) + \Omega_q^2 \right) \pm \sqrt{\left(\omega_p^2(\vec{q}) - \Omega_q^2 \right)^2 + \frac{16 N F_q^2 \Omega_T^2 \langle S_0 \rangle}{w}} \right\} \quad [3]$$

où $\omega_p(\vec{q})$ est la fréquence d'effet tunnel collectif des protons dans le cas où il n'y a pas interaction avec les vibrations du réseau.

Puisque nous ne considérons que les modes de vibration de vecteur d'onde nul, la résolution du système des hamiltoniens présente deux solutions correspondant aux modes de vibration ω_+ et ω_- dont les fréquences sont solution de l'équation [3].

$$\begin{aligned} \omega_-^2 &= \frac{1}{2} \left\{ \left(\omega_p^2(0) + \Omega_0^2 \right) - \sqrt{\left(\omega_p^2(0) - \Omega_0^2 \right)^2 + \frac{16 N F^2 \Omega_T^2 \langle S_0 \rangle}{w}} \right\} \\ \omega_+^2 &= \frac{1}{2} \left\{ \left(\omega_p^2(0) + \Omega_0^2 \right) + \sqrt{\left(\omega_p^2(0) - \Omega_0^2 \right)^2 + \frac{16 N F^2 \Omega_T^2 \langle S_0 \rangle}{w}} \right\} \end{aligned} \quad [4]$$

L'expression [4] montre que les deux modes de vibration ont un comportement différent en fonction de la température. Quand la température tend vers la température de Curie T_C , la valeur de la fréquence du mode ω_- tend vers zéro car puisque $T_C = T_0 + \frac{NF^2}{k\Omega_0^2}$ (28).

$$\omega_-^2 \approx k (T - T_C) \times \frac{(2\Omega_T)^2}{J + k (T - T_0) \left[1 + \left(\frac{2\Omega_T}{\Omega_0} \right)^2 \right]} \equiv B (T - T_C) \quad [5]$$

la relation [5] montre que ω_-^2 est proportionnelle à $T - T_C$, en-dessous de T_C la fréquence devient imaginaire, ce qui indique un changement de structure, donc un déplacement fini des ions du réseau créant la polarisation spontanée. Ainsi l'apparition de la phase ferroélectrique est elle liée à l'existence d'un mode de vibration dont la fréquence tend vers zéro puisque ce mode devient instable (33). Au contraire la fréquence ω_+ du second mode de vibration ne varie pas quand la température tend vers T_C . Le système d'équations [4] montre que $\omega_+^2 \geq \Omega_0^2$ et $\omega_-^2 < \Omega_0^2$. Il apparaît que le mode de vibration de fréquence ω_- correspond au mode ferroélectrique de la théorie de Cochran (33, 34), Kobayashi montre d'autre part que dans l'un des deux modes le système des protons et les ions K^+ et PO_4^{3-} vibrent en phase, alors que dans l'autre les deux vibrations se font en opposition de phase. Des considérations d'énergie confirment que le premier mode correspond à la plus basse fréquence c'est-à-dire à ω_- et le second à ω_+ . En effet les forces de répulsion du type de Coulomb qui prennent naissance dans le mode ω_+ entre les ions K^+ et PO_4^{3-} et le système des protons indiquent que la fréquence de ce mode est plus élevée que celle du mode ω_- . La figure 21a et b représente les deux modes du couplage.

Cette théorie explique la transition de phase du phosphate diacide de potassium par le couplage de deux modes. Quand la température tend vers 123°K le système des protons s'ordonne, entraînant la disparition de l'un des deux modes du couplage, l'instabilité d'un mode de réseau donne à la transition le caractère d'une transition du type déplacement, mais l'ordre des protons dans la phase ferroélectrique lui donne le caractère d'une transition du type ordre-désordre. Ceci conduit à penser que la transition de phase du phosphate diacide de potassium appartient à une classe mixte qui présente les deux caractères : ordre-désordre et déplacement.

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus vérifient cette théorie. Nous observons deux modes de vibration actifs polarisés dans la direction de l'axe $\vec{c}$ (fig. 15a tableau 7) alors que la théorie des groupes n'en prévoit qu'un seul. Leur comportement en fonction de la température (fig. 15a et b) suggère que nous avons mis en évidence le mode ferroélectrique tel que l'a décrit Kobayashi (73) et non pas un mode d'effet tunnel tel que l'a décrit de Gennes (49). Les deux modes observés se comportent de façon différente avec la température, le mode de fréquence 84cm^{-1} à 300°K a une fréquence qui tend

vers zéro quand la température tend vers 123°K (fig.18) alors que le mode de fréquence 182cm^{-1} à 300°K est peu modifié par la variation de la température ainsi que le prévoit la théorie. La comparaison des résultats expérimentaux et de la théorie permet d'attribuer au mode ω_- la fréquence 84cm^{-1} et au mode ω_+ la fréquence 182cm^{-1} . Le mouvement des atomes dans ces modes de vibration est représenté sur la figure (21 a et b), cette représentation est obtenue par une combinaison des sept vecteurs de base appartenant à la représentation irréductible B_2 (109, 110).

Cependant si sur certains points tels que le comportement de la fréquence du mode ω_+ , la diminution de la fréquence du mode ω_- et l'augmentation de son intensité dans la phase paraélectrique, l'accord entre l'expérience et la théorie est bon, sur d'autres il y a une légère différence entre les prévisions et l'expérience. Ainsi la loi de variation de la fréquence du mode ω_- n'est pas de la forme $\omega_-^2 = B(T - T_c)$

mais ainsi que nous l'avons montré $\omega_- = 110 \left(\frac{T - T_c}{T} \right)^{1/2}$ (fig. 18).

Cette contradiction entre l'expérience et la théorie peut s'expliquer par le fait que dans la théorie de Kobayashi le seul paramètre qui varie avec la température est la susceptibilité diélectrique $\chi(o) = \frac{C}{T - T_c}$ et comme dans la théorie de Cochran cela conduit à une variation linéaire du carré de la fréquence, alors que pour rendre compte de la variation expérimentale il est nécessaire de supposer que plusieurs paramètres varient avec la température.

D'autre part nous n'observons pas la disparition du mode ω_- à la température de transition comme le prévoit la théorie, nous observons seulement une diminution très importante de son intensité, telle qu'à la température de l'hélium liquide l'absorption due à ce mode a pratiquement disparue. Cette contradiction est expliquée par la transformation du double puits de potentiel qui devient encore plus asymétrique dans la phase ferroélectrique ainsi que le montre l'expérience (65,129) ce qui entraîne la persistance de l'effet tunnel des protons sur les liaisons par pont hydrogène (36). La diminution de l'intensité de ce mode indique en outre qu'à très basse température le mouvement des protons cesse pratiquement puisqu'ils possèdent une configuration ordonnée.

En conclusion, la théorie de Kobayashi permet d'interpréter de façon satisfaisante le mode mou que nous avons observé, comme résultat du couplage entre le mode d'effet tunnel des protons et un mode de vibration du réseau. Nous observons aussi l'activité d'un mode de translation des ions K^+ et PO_4^{3-} appartenant à la même classe de symétrie, dont l'activité est prévue par la théorie de groupes. Les propriétés ferroélectriques du cristal sont reliées à l'existence de ces vibrations (annexe II). Cependant dans la phase ferroélectrique nous n'observons pas l'activité du mode de vibration du type libration des groupements $H_2PO_4^-$ prévu par la théorie des groupes (tableau 9).

Nous pouvons tenter d'interpréter les modes de vibration actifs dans une direction perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ comme des modes de réseau plutôt que comme des modes de vibration des liaisons par pont hydrogène (8). La déformation de la maille élémentaire est plus intense dans le cas des mouvements

de translation des ions K^+ et PO_4^{3-} le long des axes que pour les mouvements de libration des ions complexes $H_2PO_4^-$; l'intensité du moment dipolaire induit lui étant proportionnelle, les modes de translation sont plus intense que les modes de libration. Cependant dans le cas du phosphate diacide de potassium nous ne pouvons pas attribuer un mouvement de translation pur ou un mouvement de libration pur à un groupe d'ions comme cela est possible dans le cas des cristaux moléculaires (chap.III) à cause des forces de liaison interne très intense. Nous devons donc admettre que les modes de vibration observés résultent du couplage entre divers vecteurs de base d'une représentation irréductible (109) comme nous l'avons expliqué pour les modes ω_- et ω_+ .

La différence d'intensité entre les vibrations de hautes et de basses fréquences des classes E (300°K) et B_1 , B_2 (80°K) nous fait attribuer aux premières des mouvements du type translation des ions K^+ et PO_4^{3-} le long des axes et aux secondes des mouvements du type libration des ions complexes $H_2PO_4^-$. Cette interprétation est en accord avec celle que Chapelle a donnée pour les vibrations actives dans la phase paraélectrique (29), mais elle diffère un peu des prévisions de la théorie des groupes qui prévoit l'activité de deux modes de libration et trois modes de translation dans les classe E (300°K) et B_1B_2 (80°K) alors que selon notre attribution les fréquences 174 et 200 cm^{-1} de la classe E ; 177 et 214 cm^{-1} de la classe B_1 ; 197 et 232 cm^{-1} de la classe B_2 correspondent à des modes de translation et les fréquences 94, 102, 121,5 cm^{-1} de la classe E ; 96-103 ; 114 ; 130 cm^{-1} des classes B_1 et B_2 correspondent à des modes de libration. Il est difficile d'affirmer qu'un mode de vibration correspond à un mouvement déterminé des ions puisque nous avons fait remarquer que chaque mode normal est dû à la combinaison de plusieurs mouvements d'atomes différents.

5 – Variation de la transmission d'une lame de phosphate diacide de potassium en fonction de la température pour une fréquence déterminée.

L'étude de l'influence de la variation de la température sur les modes de vibration polarisés suivant l'axe $\vec{c}$ nous permet de tracer la courbe de variation de la transmission d'une lame de 25 μm de phosphate diacide de potassium en fonction de la température de 300 à 80°K pour les fréquences : 20, 50 et 100 cm^{-1} prises en dehors des domaines d'absorption (fig.22a). Nous retrouvons le phénomène observé dans l'étude de la thiourée, la courbe de variation de la transmission subit un changement de pente à la température de transition 123°K. Dans la phase paraélectrique, pour les fréquences 20 et 50 cm^{-1} (fig.22a), la transmission décroît régulièrement avec la température de 300 à 123°K alors qu'elle est constante pour la fréquence 100 cm^{-1} puis à partir de 123°K elle croît brusquement dans la phase ferroélectrique. L'augmentation de la transmission quand la température diminue dans la phase ferroélectrique est plus importante que celle que nous observons dans le cas de la thiourée, le phosphate diacide de potassium est un cristal ionique pour lequel l'effet de l'abaissement de la température est beaucoup plus intense que pour un cristal moléculaire (88, 134). Nous observons le même phénomène quand le champ électrique de l'onde

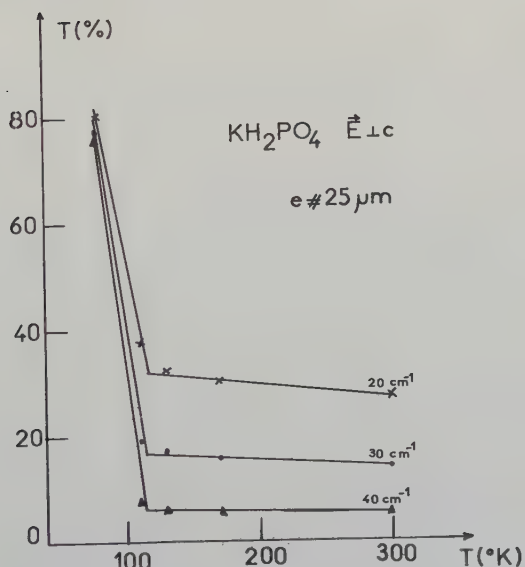
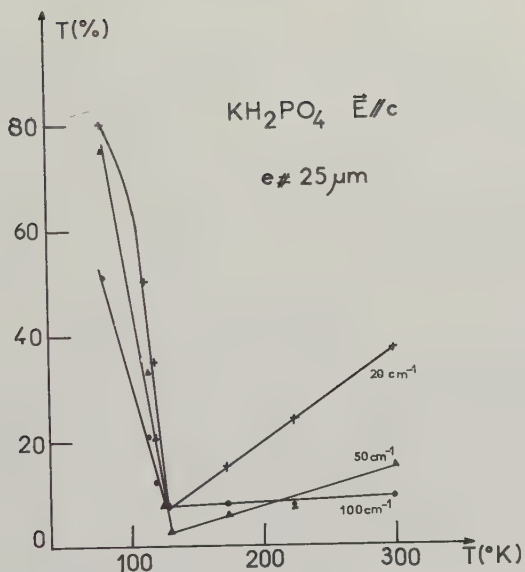


Figure. 22 – Variation de la transmission d'une lame de phosphate diacide de potassium en fonction de la température.

- a – Le champ électrique est parallèle à la direction [001].
- b – Le champ électrique est perpendiculaire à la direction [001].

incidente est perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ (fig. 22b). La transmission subit un changement de pente à la température de transition. Dans la phase paraélectrique, la transmission varie peu, mais elle croît brusquement quand le cristal est refroidi en-dessous de 123°K dans la phase ferroélectrique.

La variation de pente se produit à la température de transition, nous pouvons relier ce phénomène à l'ordre que crée l'apparition de la ferroélectricité, comme dans le cas de la thiourée. Dans la phase paraélectrique, la structure est désordonnée par le mouvement des protons entre les deux puits de potentiel existant sur les liaisons par pont hydrogène, alors que dans la structure de la phase ferroélectrique les protons occupent une position déterminée sur ces liaisons. La différence observée entre la thiourée et le phosphate diacide de potassium réside dans la phase paraélectrique, dans laquelle la transmission diminue pour le phosphate diacide de potassium pour les fréquences 20 et 50cm⁻¹ (fig.22a) alors que pour la thiourée la transmission croît lentement, cette différence est expliquée par l'activité du mode mou dont la fréquence tend vers zéro quand la température tend vers 123°K, cet effet est sensible pour les fréquences 20 à 50cm⁻¹ mais ne l'est pas pour 100cm⁻¹ qui est située au-delà des valeurs que prend la fréquence du mode mou entre 300 et 123°K : 84 et 40cm⁻¹ (fig.18).

CHAPITRE V

PHOSPHATE DIACIDE DE RUBIDIUM.

Les corps appartenant à la famille chimique du phosphate diacide de potassium ont des propriétés physiques analogues à celles de ce cristal. Afin de généraliser les résultats obtenus dans l'étude des modes normaux de vibration du phosphate diacide de potassium nous avons étudié deux cristaux de cette famille : les phosphates diacides de rubidium et de césium. Si les structures de ces composés et celles du phosphate diacide de potassium sont isomorphes, ces cristaux subissent une transition ferroélectrique et nous devons observer l'influence de cette transition sur les modes de vibration actifs en absorption infrarouge. Cependant si les propriétés ferroélectriques du phosphate diacide de rubidium sont bien mises en évidence (96), il subsiste quelque doute quant à celles du phosphate diacide de césium. Bien que Jona et Shirane (66) donnent les valeurs des températures de transition 147 et 159°K respectivement, Merz (45, 86) ne donne que celle du phosphate diacide de rubidium : 146°K et la liste des membres de la famille du phosphate diacide de potassium présentant des propriétés ferroélectriques ne comporte que l'arséniate de césium et non pas le phosphate diacide de césium (45).

I – STRUCTURE ET PROPRIETES DIELECTRIQUES.

1 – Bibliographie.

Au contraire du phosphate diacide de potassium, il existe peu d'études des propriétés physiques des phosphates diacides de rubidium et césium, et nous possédons très peu d'informations sur la transition de phase de ces cristaux.

Nous pouvons citer l'étude de la variation de la constante diélectrique de ces cristaux dans les ondes millimétriques réalisée par Le Montagner (80) qui observe un maximum de la constante diélectrique ϵ' et l'interprète par l'existence d'une transition de phase. Cette étude permet de déterminer la température de transition par la valeur du maximum de la constante diélectrique ϵ' , Le Montagner donne pour ces valeurs 146 et 154°K pour les phosphates diacides de rubidium et de césium. Plus récemment, Remoissenet et Coll. (96) ont étudié les propriétés diélectriques et piézoélectriques du phosphate diacide de rubidium, ils donnent la valeur 147°K pour la température de transition et montrent que la transition est du premier ordre, le domaine de température sur lequel elle se produit est très étroit et l'action d'un champ électrique continu peut la transformer en une transition du second ordre (96). Cette étude confirme d'autre part que les structures des deux phases sont isomorphes à celles du phosphate diacide de potassium et que la transition conduit à un état ferroélectrique.

La transition ferroélectrique du phosphate diacide de rubidium est bien établie, mais celle du phosphate diacide de césium ne l'est pas. Stephenson et coll (113), ont étudié les transitions de phase des phosphates et arsénates de la famille du phosphate diacide de potassium, ils ont déterminé la température de transition du phosphate diacide de rubidium : $147,1^{\circ}\text{K}$, mais n'ont pas observé de transition de phase pour le phosphate diacide de césium entre la température ordinaire et celle de l'air liquide. Il apparaît donc que ce cristal cristallise à la température ordinaire dans une structure non tétragonale qui ne subit pas de transition de phase quand on le refroidit, ceci n'excluant pas la possibilité de l'existence de la structure tétragonale qui, si elle existait, subirait une transition ainsi que certains auteurs l'ont observé (80, 104).

La préparation des phosphates diacides est décrite dans le tome III du traité de chimie minérale de Pascal, ils sont obtenus par l'action de l'acide phosphorique sur le carbonate alcalin. Pour obtenir le phosphate diacide il est nécessaire de préparer une solution acide, la solution basique donne les phosphates acides hydratés. Bartschi et coll. (11) ont montré que le phosphate diacide de rubidium peut cristalliser à la température ordinaire dans deux structures différentes dont seule la structure tétragonale peut devenir ferroélectrique, ceci a également été montré par Seidl (104) pour le phosphate diacide de césium et confirmé par Stephenson et coll. (113) qui n'ont pas réussi à obtenir la forme tétragonale. Il apparaît que la forme la plus stable à la température ordinaire pour le phosphate diacide de rubidium est la structure tétragonale, alors que c'est l'inverse pour le phosphate diacide de césium.

2 – Structure.

Le phosphate diacide de rubidium cristallise à la température ordinaire dans le système tétragonal avec quatre unités formulaires par maille, le groupe de symétrie est le même que celui du phosphate diacide de potassium $\overline{4}2d \left(D_{2d}^{12} \right)$ (96), nous avons déterminé les paramètres de la maille élémentaire à partir d'un cliché de diffraction des rayons X $a = b = 7,59 \text{ \AA}$ et $c = 7,30 \text{ \AA}$. La valeur des paramètres est très voisine de celle des paramètres du phosphate diacide de potassium.

Dans la phase ferroélectrique, le phosphate diacide de rubidium cristallise dans le système orthorhombique, le groupe de symétrie est $Fdd2 \left(C_{2v}^{19} \right)$, les paramètres de la maille élémentaire n'ont pas été déterminés.

La structure du cristal est en tout point identique à celle du phosphate diacide de potassium (Chap. IV. I), les groupements phosphate sont reliés entre eux par des liaisons par pont hydrogène dont la longueur est voisine de celle des liaisons par pont hydrogène du phosphate diacide de potassium : $2,50 \text{ \AA}$. L'arrangement des liaisons est tel qu'un atome d'oxygène supérieur est relié à un atome d'oxygène inférieur d'un groupement PO_4 voisin par une liaison par pont hydrogène. Les propriétés ferroélectriques sont dues à l'arrangement ordonné des atomes d'hydrogène sur les liaisons ce qui fait apparaître la polarisation spontanée à 147°K le long de l'axe $\vec{c}$ (Chap. IV. II.2).

La structure du phosphate diacide de césium est la même que celle du phosphate diacide de potassium si la forme dans laquelle il cristallise à la température ordinaire est la structure tétragonale. Cependant il semble que jusqu'à présent les cas où la transition de phase a été observée soient rares (80, 104). Le cristal que nous avons préparé est monoclinique, nous n'avons pas déterminé sa structure.

Au contraire des phosphates diacides de potassium et de rubidium, l'existence d'une structure tétragonale pour le phosphate diacide de césium n'a jamais été donnée avec certitude dans la littérature. Seidl (104) qui le premier a cité l'apparition des propriétés ferroélectriques de ce composé, à 159°K, précise qu'il n'a pas préparé des cristaux de structure tétragonale, mais simplement que les cristaux qui ont présenté ces propriétés ont été préparés à partir d'une solution saturée de phosphate diacide de césium.

Le Montagner (80), qui par l'étude de la variation des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique, situe la température de transition à 154°K, n'a pas étudié la structure de la poudre qu'il a préparée.

Stephenson et coll. (113), au contraire sans exclure l'impossibilité de l'existence de la structure tétragonale, montrent que le phosphate diacide de césium est le seul des membres de la famille du phosphate diacide de potassium à ne pas présenter la transition de phase ferroélectrique, alors que l'arséniate diacide de césium subit une transition de phase ferroélectrique à 143,3°K (113).

Le problème de l'existence de la structure tétragonale du phosphate diacide de césium reste entier. Malgré les nombreux essais que nous avons réalisés en faisant varier la valeur du pH de la solution, nous n'avons obtenu ce composé que sous la forme de monocristaux monocliniques. La raison de cet échec est à chercher dans la valeur de la température de transition de la phase tétragonale en monoclinique. Pour le phosphate diacide de potassium cette transition se produit vers 300°C et pour le phosphate diacide de rubidium vers 80°C. La valeur correspondante pour le phosphate diacide de césium n'a pas été déterminée, il est probable que cette transition se produise à basse température (M. Zanne).

II — ETUDE DES VIBRATIONS DE RESEAU.

1 — Bibliographie.

Il n'existe pas d'étude des modes normaux de vibration du phosphate diacide de césium ni dans les hautes fréquences ni dans les basses fréquences.

Pour le phosphate diacide de rubidium, nous ne connaissons que l'étude par réflexion des ondes infrarouges réalisée par Remoissenet et Gard (98) dans les basses fréquences de 10 à 400 cm^{-1} , et une étude du spectre de vibration de hautes fréquences par Pelah et coll. (128) qui montre que le spectre de vibration du phosphate diacide de rubidium dans les deux phases est identique à celui du phosphate diacide de potassium. En diffusion Raman nous pouvons citer le travail de Hammer (61).

2 – Préparation des phosphates diacides de rubidium et de césium.

Ces produits ne sont pas fabriqués industriellement, il a été nécessaire de les préparer, comme nous l'avons indiqué, à partir de l'acide phosphorique et du carbonate. La préparation des deux phosphates a été réalisée par Michel Zanne au laboratoire du professeur Aubry, nous les remercions de leur aide.

A une solution aqueuse de carbonate de rubidium on ajoute une solution d'acide phosphorique jusqu'à un ph de 4,3. La solution est agitée jusqu'à ce que cesse le dégagement de gaz carbonique. Par évaporation de la solution on obtient de la poudre de phosphate diacide de rubidium, le cliché de diffraction des rayons X est analogue à celui qu'on observe pour le phosphate diacide de potassium, il nous a permis de déterminer la valeur des paramètres de la maille : $a = b = 7,59 \pm 0,01 \text{ \AA}$ et $c = 7,30 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Le monocristal a été préparé par évaporation lente de la solution à température constante.

Nous avons préparé une solution basique de phosphate diacide de rubidium. Le cliché de poudre est différent de celui du phosphate diacide de potassium et le cristal obtenu est hygroscopique et instable à l'air.

Nous avons préparé de la même façon le phosphate diacide de césium à partir d'une solution aqueuse de carbonate de césium sur laquelle agit l'acide phosphorique, nous avons essayé trois valeurs différentes du ph : 4,6 ; 4,3 et 2,5. Nous n'avons obtenu un cristal stable non déliquescent pour la seule valeur du ph : 4,3, le cliché de poudre qui lui correspond n'est pas du type de celui du phosphate diacide de potassium, la forme du monocristal est celle d'un cristal appartenant au système monoclinique. Les cristaux préparés à ph 4,6 et 2,5 sont déliquescents et leur cliché de poudre fait apparaître de nombreuses raies. Le monocristal étudié par absorption infrarouge a été préparé par évaporation lente à température constante d'une solution à ph=4,3, sa structure est monoclinique.

3 – Résultats expérimentaux.

Avant d'étudier les modes de vibration du réseau, il nous a semblé nécessaire de vérifier la formule chimique des deux phosphates par l'étude des modes de vibration de hautes fréquences.

a) Modes de vibration de hautes fréquences.

Nous avons préparé deux pastilles de 1g de bromure de potassium contenant 10mg de chacun des phosphates que nous avons préparés. L'étude de ces pastilles a été réalisée à la température ordinaire de $650 \text{ à } 10000\text{cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer à prisme, puis de $650 \text{ à } 250\text{cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectromètre à réseau. Les résultats obtenus comparés à ceux de l'étude du phosphate diacide de potassium réalisée par Pelah et coll. (129) dans les hautes fréquences sur de la poudre dispersée dans du bromure de potassium, montrent que la formule chimique des phosphates diacides de rubidium et de césium obtenus par la méthode que nous avons décrite est bien : RbH_2PO_4 et CsH_2PO_4 car à la température ordinaire les modes de vibration observés dans les hautes

fréquences sont identiques à ceux du phosphate diacide de potassium (tableau 11) étudié dans les mêmes conditions et ne dépendent pas de la structure du cristal puisque le phosphate diacide de rubidium est tétragonal et le phosphate diacide de césium monoclinique à la température ordinaire. Les résultats obtenus pour le phosphate diacide de rubidium sont en accord avec ceux de Pelah et coll. (128).

Attribution (11)	KH_2PO_4 (11)	RbH_2PO_4	CsH_2PO_4
$\nu_2 (\text{PO}_4)$	350	357	357
$\nu_4 (\text{PO}_4)$	390		
$\nu_4 (\text{PO}_4)$	386–505	427	427
$\nu_4 (\text{PO}_4)$	530	545	546
$\nu_3 (\text{PO}_4)$	900	900	910
$\nu_3 (\text{PO}_4)$	1090	1090	1080
$\delta (\text{OH})$	1293	1290	1290
$\nu (\text{OH})$	1700	1660	1650
vibr. (OH)	2400	2430	2410
vibr. (OH)	2750	2800	2700

Tableau 11 — Modes de vibration de hautes fréquences des phosphates diacides de rubidium et de césium. Fréquences en cm^{-1} mesurées à 300°K .

b) Modes de vibration de réseau du phosphate diacide de rubidium.

Nous avons étudié les modes normaux de vibration actifs en absorption infrarouge par spectrométrie à réseau, en lumière polarisée de 12 à 250cm^{-1} , à la température ordinaire et à celle de l'azote liquide (22).

Les échantillons ont été taillés dans le monocristal de phosphate diacide de rubidium que nous avons préparé par évaporation lente d'une solution à $\text{pH } 4,3$. Ces lames sont parallèles au plan (010), leur épaisseur est de l'ordre de $20\text{ }\mu\text{m}$, une lame d'épaisseur inférieure à $10\text{ }\mu\text{m}$ a été préparée pour préciser la valeur des fréquences de certains modes de vibration à la température ordinaire et à celle de l'azote liquide. Nous avons taillé une lame parallèle au plan (001) de la structure orthorhombique.

A 300°K , le champ électrique de l'onde incidente est successivement parallèle aux directions [100] et [001] de la structure tétragonale (fig. 23a, 25)

à 80°K il est parallèle aux directions [110] et [001] de la structure orthorhombique (fig. 23b, 25), nous avons étudié les modes de vibration dans le cas où le champ électrique est parallèle aux directions [100] et [010] de la structure de la phase ferroélectrique comme nous l'avons fait pour le phosphate diacide de potassium (fig.26).

Pour étudier l'influence de la transition ferroélectrique sur les modes normaux de vibration polarisés suivant l'axe $\vec{c}$, nous avons mesuré, comme dans l'étude du phosphate diacide de potassium, la transmission du cristal à huit températures différentes (fig.23a et b). Cette étude montre l'existence et le déplacement du mode mou polarisé dans la direction [001] (fig. 27) et la variation de la transmission en fonction de la température pour une lame étudiée parallèlement et perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$ pour trois fréquences (fig.28a et b).

300°K.				80°K.			
$\vec{E} // \vec{a}$	$\vec{E} // \vec{c}$	Symétrie	Symétrie	$\vec{E} // \vec{c}$	$\vec{E} \perp \vec{c}$	$\vec{E} // \vec{a}$	$\vec{E} // \vec{b}$
	65 (ω^-)	(B ₂)	(A ₁)	87			
			(A ₁)	120			
72		E	B ₁ -B ₂		76,5.80	76.80	76.80
84		E	B ₁ -B ₂		88,5	88,5	88,5
100		E	B ₁ -B ₂		106	106	106
	170 (ω^+)	B ₂	A ₁	204			
165*		E	B ₁ -B ₂		164-182	164-182	164-182
200*		E	B ₁ -B ₂		200-238	200-240	200-240
			A ₁	non obs.			

* Poudre

(B₂) Mode de vibration non prévu par la théorie des groupes.

Tableau 12 — Fréquences des modes de vibration de réseau actifs dans le phosphate diacide de rubidium (en cm^{-1}).

A la température ordinaire nous observons sept maximums d'absorption et onze à la température de l'azote liquide. Les valeurs des fréquences de ces maximums d'absorption sont reportées sur le tableau 12. Ces résultats sont en accord avec l'étude de Remoissenet et Gard (98), et analogues à ceux que nous avons obtenus dans l'étude du phosphate diacide de potassium (chap. III. IV) (20).

c) Modes de vibration de réseau du phosphate diacide de césium.

Nous avons étudié les modes normaux du phosphate diacide de césium de façon identique à ceux du phosphate diacide de rubidium de 12 à 250cm^{-1} . Les lames ont été taillées dans le cristal que nous avons préparé par évaporation de la

solution à $\text{pH } 4,3$, leur épaisseur est de l'ordre de $10 \mu\text{m}$. Les cristaux sont plans, l'observation au microscope polarisant permet de déterminer deux lignes neutres dans ce plan, l'une est une bissectrice des axes optiques, les dimensions des cristaux ne permettent pas de préciser avec certitude la direction de l'axe binaire contenu dans ce plan. La direction du champ électrique de l'onde incidente est repérée par rapport à la bissectrice des axes optiques, elle lui est successivement parallèle et perpendiculaire (fig.29a et b, 30). Pour préciser la valeur des fréquences de certains maximums d'absorption à la température ordinaire pour l'orientation du champ électrique parallèle à la bissectrice des axes optiques, nous avons étudié la transmission d'un échantillon de poudre dispersée dans la vaseline et serrée entre deux lames de quartz (fig.31).

Afin de rechercher si le phosphate diacide de césium subit une transition de phase nous avons étudié l'évolution du spectre de vibration en fonction de la température de 300 à 80°K quand le champ électrique de l'onde incidente est parallèle à la bissectrice des axes optiques (fig. 29a et b), et nous observons l'affaiblissement considérable de l'intensité d'un mode de basse fréquence (fig. 29a et b), il n'apparaît pas d'autre modification importante. Les spectres de vibration observés à 300 et 80°K pour l'orientation du champ électrique perpendiculaire à la bissectrice des axes optiques sont peu différents (fig. 30). Les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau 13.

300°K.			80°K.	
poudre	$\vec{E}\perp$	$\vec{E}\parallel$	$\vec{E}\parallel$	$\vec{E}\perp$
		45	55	
	77		68	80
80		80—90		
94			75	146
150	145		102	
		150	126	
			208	
210	250			230
		232	226	250

Tableau 13 — Fréquences des modes de vibration actifs dans le phosphate diacide de césium (en cm^{-1}).

4 – Dénombrement et représentation des modes normaux du phosphate diacide de rubidium.

Les phosphates diacide de rubidium et de potassium sont isomorphes, le dénombrement des modes de vibration que nous avons effectué au chapitre IV et III pour le phosphate diacide de potassium est applicable au phosphate diacide de rubidium. La cellule primitive contient deux unités formulaires dans les deux phases, le nombre d'atomes étant le même, les tableaux 8 et 9 sont encore valables.

A 300°K la théorie des groupes prévoit l'activité d'un mode de translation dans la classe de symétrie B_2 et de trois modes de translation et deux modes de libration dans la classe doublement dégénérée E.

Dans la phase ferroélectrique, l'activité d'un mode de translation et d'un mode de libration est prévue dans la classe A_1 , et trois modes de translation et deux modes de libration dans les classes B_1 et B_2 (tableau 8 et 9).

La représentation des modes de vibration à partir des vecteurs de base déterminés par Shur (109) pour chaque représentation irréductible est identique à celle que nous avons décrite pour le phosphate diacide de potassium.

III – DISCUSSION.

L'étude du phosphate diacide de rubidium montre l'influence de la transition ferroélectrique sur les modes normaux du réseau et confirme les résultats obtenus dans l'étude du phosphate diacide de potassium. Nous avons mis en évidence l'existence d'un mode mou et nous avons observé la variation caractéristique de la transmission des cristaux ferroélectriques en fonction de la température indiquant la nature ordre-désordre de la transition de phase. (22).

L'étude du phosphate diacide de césium ne semble pas montrer l'existence d'une transition de phase, cependant la variation de l'intensité d'un mode de basse fréquence et le changement de pente de la courbe représentant la variation de la transmission en fonction de la température (fig. 32) rappellent des résultats caractéristiques de l'étude des phosphates diacides de potassium et de rubidium.

1 – Vibration de réseau dans les phases para et ferroélectrique du phosphate diacide de rubidium.

Nos résultats vérifient les prévisions de la théorie des groupes appliquée aux structures attribuées au phosphate diacide de rubidium dans les deux phases, ils permettent de confirmer les groupes d'espace : D_{2d}^{12} et C_{2v}^{19} .

Dans la phase paraélectrique, à 300°K nous observons l'activité des cinq modes de vibration prévus dans la classe de symétrie E, et deux dans la classe B_2 alors qu'un seul est attendu.

Dans la phase ferroélectrique, à 80°K nous observons l'activité de sept modes de vibration dans la direction [110], la théorie des groupes prévoit

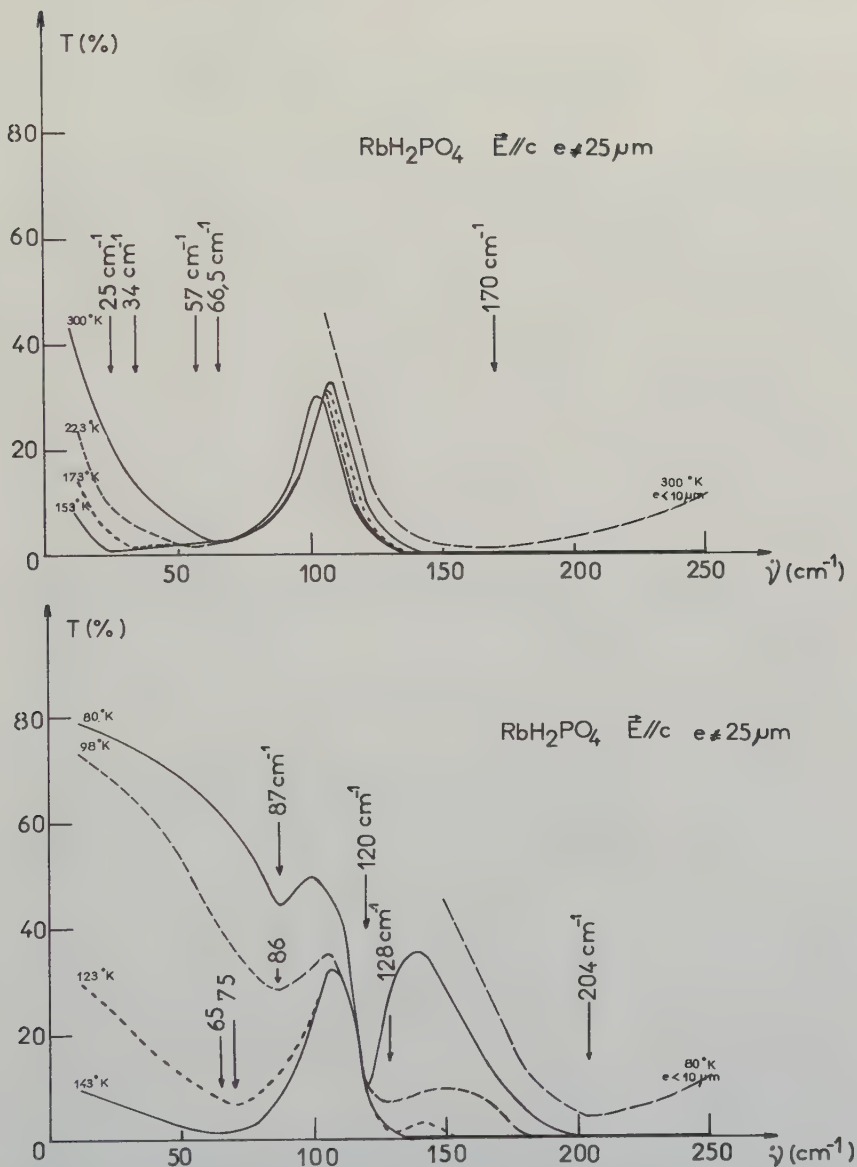


Figure. 23 — Transmission d'une lame (010) de phosphate diacide de rubidium, le champ électrique est parallèle à la direction [001].

- a** — Phase paraélectrique.
- b** — Phase ferroélectrique.

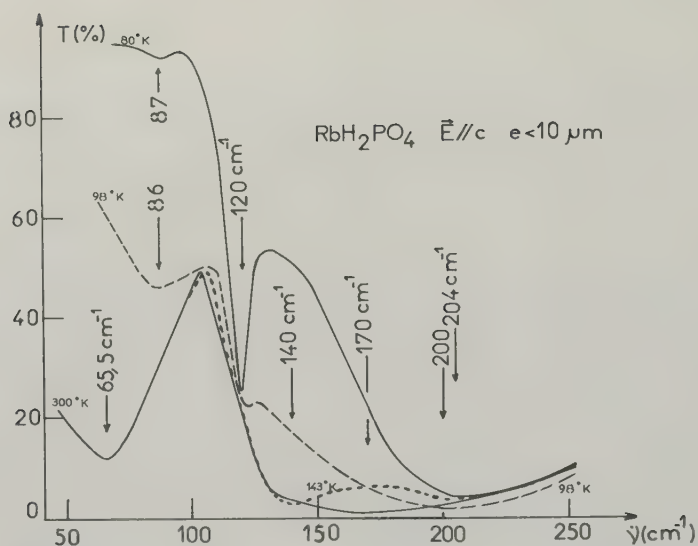


Figure. 24 – Transmission d'une lame (010) de phosphate diacide de rubidium d'épaisseur inférieure à $10\ \mu\text{m}$, le champ électrique est parallèle à la direction [001].

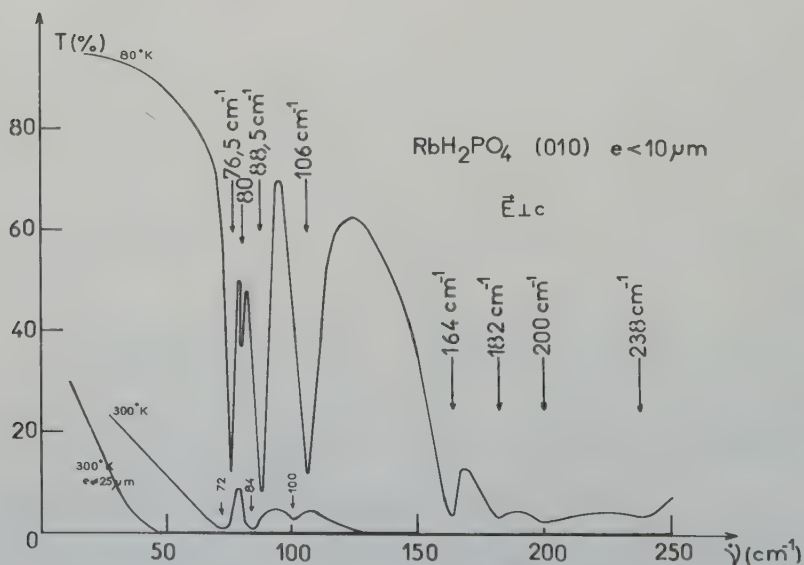


Figure. 25 – Transmission d'une lame (010) de phosphate diacide de rubidium d'épaisseur inférieure à $10\ \mu\text{m}$ à 80 et 300°K, le champ électrique est perpendiculaire à la direction [001].

l'activité de cinq modes dans chaque classe B_1 et B_2 . Nous observons trois modes de vibration dans la classe de symétrie A_1 alors que deux sont prévus.

a) Modes de vibration polarisés dans une direction perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$.

A la température ordinaire, l'absorption est intense quand le champ électrique de l'onde incidente est perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ (fig. 25), elle résulte comme dans le phosphate diacide de potassium, de processus de différence à deux phonons, de l'anharmonicité des liaisons par pont hydrogène et de l'effet du désordre de la structure de la phase paraélectrique. Nous observons cependant l'activité de cinq modes de vibration (tableau 12), cinq sont prévus et observés dans l'étude du phosphate diacide de potassium. L'étude par réflexion de Remoissenet et Gard (98) montre l'activité de quatre modes de vibration.

A la température de l'azote liquide l'absorption est beaucoup plus faible (fig. 25) puisque le désordre disparaît. Nous observons l'activité de sept modes de vibration dans la direction $[110]$ (tableau 12). En utilisant les résultats obtenus dans l'étude du phosphate diacide de potassium nous pouvons relier les modes de vibration actifs à 80°K à ceux qui le sont à 300°K : le mode de fréquence 72cm^{-1} (E) donne naissance à un doublet de fréquence : $76,5 - 80\text{cm}^{-1}$ appartenant aux deux classes B_1 et B_2 , les modes de la classe E de fréquence : 84 et 100cm^{-1} aux modes actifs dans les classes B_1 et B_2 de fréquence : $88,5$ et 106cm^{-1} . Dans les hautes fréquences chaque mode de la classe de symétrie E donne naissance à un mode de fréquence différente dans chaque classe B_1 et B_2 nous pouvons faire correspondre le mode de fréquence 165cm^{-1} (E) aux modes de fréquence 164cm^{-1} et 182cm^{-1} (B_1 et B_2) ; et le mode de fréquence 200cm^{-1} (E) aux modes de fréquence 200 et 238cm^{-1} (B_1 et B_2). Nous retrouvons les mêmes résultats que dans l'étude du phosphate diacide de potassium, la fréquence des modes de la classe E varie peu avec la température, alors que leur intensité diminue quand on passe de 300 à 80°K puisque dans la phase ferroélectrique le désordre disparaît.

L'étude d'une lame de $20\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur, taillée parallèlement au plan (001) de la structure orthorhombique, suivant les directions $[100]$ et $[010]$ (fig. 26), montre l'activité des mêmes modes de vibration que suivant la direction $[110]$, il apparaît en plus une absorption vers 70cm^{-1} dont l'intensité est plus faible que celle que nous avons observée suivant la même orientation dans l'étude du phosphate diacide de potassium à 82 et 86cm^{-1} dont l'intensité est plus phénomène du mélange des modes de vibration actifs dans les classes B_1 et B_2 de la phase ferroélectrique, déjà observé dans l'étude du phosphate diacide de potassium (Chap. IV). Un résultat analogue a été signalé par Hammer (61) qui a étudié par diffusion Raman les modes de vibration actifs dans la phase ferroélectrique du phosphate diacide de rubidium. Nous ne pouvons pas séparer les modes normaux de vibration des classes B_1 et B_2 , l'activité de ces modes apparaît dans toutes les orientations que nous avons étudiées dans le plan (001) (fig. 25, 26). Nous pouvons tenter d'expliquer ce phénomène comme nous l'avons fait au chapitre IV pour le phosphate diacide de potassium, par la

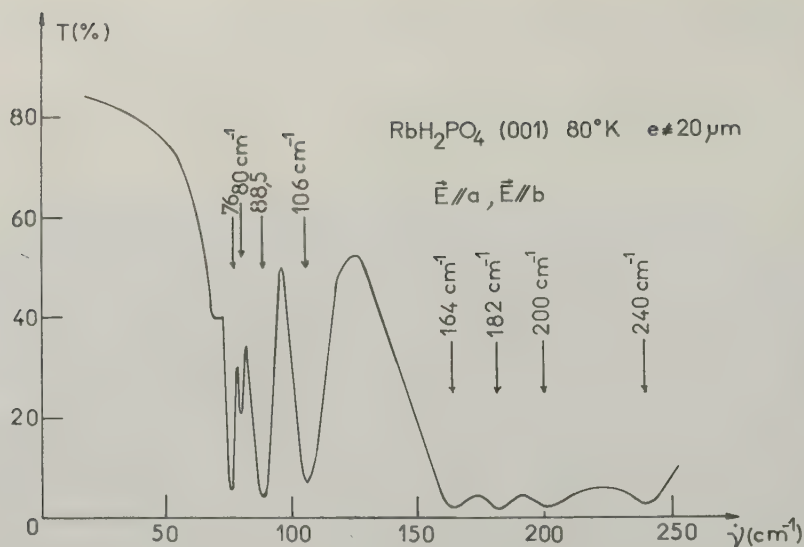


Figure. 26 — Transmission d'une lame (001) de phosphate diacide de rubidium, à 80°K, le champ électrique est parallèle aux directions [100] et [010] de la structure ferroélectrique.

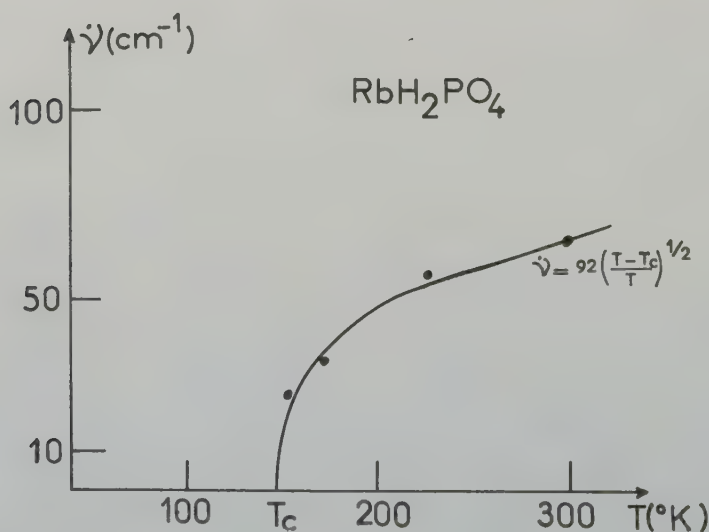


Figure. 27 — Variation de la fréquence du mode mou en fonction de la température.

structure microscopique de la phase ferroélectrique, dans laquelle l'existence des domaines de polarisation positive et négative échange les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ d'un domaine à l'autre.

b — Modes de vibration polarisés suivant l'axe $\vec{c}$.

A la température ordinaire nous obtenons les mêmes résultats que dans l'étude du phosphate diacide de potassium (chap. IV). Dans la classe de symétrie B_2 nous observons l'activité de deux modes de vibration de fréquence $65,5$ et 170 cm^{-1} (fig. 23a, tabl. 12) alors qu'un seul mode de translation est prévu par le dénombrement. Ce résultat confirme l'existence du mode mou dû au couplage d'un mode de réseau de type translation des ions Rb^+ et PO_4^{3-} le long de l'axe $\vec{c}$ avec le mouvement d'effet tunnel des protons le long des liaisons par pont hydrogène. Ces résultats sont en accord avec ceux de Remoissenet et Gard (98).

A la température de l'azote liquide le cristal est supertransparent de 10 à 150 cm^{-1} , alors que dans les hautes fréquences l'absorption est aussi intense qu'à la température ordinaire (fig.23b). Nous observons l'activité de trois modes de vibration, alors que nous n'en observons que deux dans l'étude du phosphate diacide de potassium, et que le dénombrement n'en prévoit que deux (fig.23b, tabl.9). Le mode nouveau apparaît à la température de transition 147°K , sa fréquence et son intensité diminuent avec la température, à 80°K la valeur de sa fréquence est 120 cm^{-1} (fig.24).

2 — Influence de la variation de la température sur les modes polarisés suivant l'axe $\vec{c}$.

La valeur de la fréquence du mode de vibration actif à 170 cm^{-1} à la température ordinaire (fig. 23a, 24) augmente avec la diminution de la température. La transition ferroélectrique n'exerce aucune influence ni sur la valeur de sa fréquence ni sur son intensité qui reste sensiblement la même à 300 et 80°K .

Au contraire le mode de basse fréquence $65,5 \text{ cm}^{-1}$ à 300°K dépend beaucoup de la température. Le comportement de son intensité et de sa fréquence en fonction de la température (fig.23a et b, 27) est absolument identique à celui du mode mou observé dans l'étude du phosphate diacide de potassium. Dans la phase paraélectrique, l'intensité de l'absorption augmente et la valeur de la fréquence diminue quand la température tend vers 147°K (fig.23a et 27) puis dans la phase ferroélectrique la valeur de la fréquence augmente et l'intensité de l'absorption diminue pour être très faible à la température de l'azote liquide (fig. 27b). Un calcul identique à celui que nous avons réalisé pour le mode mou du phosphate diacide de potassium nous conduit à la loi de variation de la fréquence de ce mode : $\nu = 92 \frac{(T - T_c)^{1/2}}{T}$, que nous avons représentée sur la figure 27 et qui vérifie bien nos résultats expérimentaux de 300 à 147°K .

L'apparition d'un troisième mode de vibration actif dès 147°K dans la classe de symétrie A_1 de la structure de la phase ferroélectrique (fig. 24) diffère des résultats obtenus au chapitre IV. Bien que la théorie des groupes prévoie l'activité d'un mode de libration, non observé dans l'étude du phosphate diacide de potassium, il ne semble pas possible d'attribuer ce type de mouvement au mode de fréquence 120cm^{-1} à 80°K, car l'intensité et la valeur de la fréquence diminuent avec la température.

3 — Nature des vibrations de réseau du phosphate diacide de rubidium.

Le comportement identique des spectres de vibration de basses fréquences des phosphates diacides de potassium et de rubidium nous permet d'interpréter les modes de vibration observés dans l'étude de ce dernier cristal de la même façon que nous avons interprété les modes de vibration de réseau du phosphate diacide de potassium.

Le résultat le plus intéressant est l'existence du mode mou ω_- de fréquence $65,5\text{cm}^{-1}$ à 300°K, qui résulte du couplage du mode de translation des ions Rb^+ et PO_4^{3-} le long de l'axe $\vec{c}$ avec le mode d'effet tunnel des protons ainsi que nous l'avons expliqué dans l'étude du phosphate diacide de potassium, et dont nous avons montré le déplacement de la fréquence dans la phase paraélectrique (fig.27). L'existence d'un mode dont l'intensité diminue considérablement dans la phase ferroélectrique (fig.23b) montre que dans ce cas il y a encore persistance d'un effet tunnel résiduel du mouvement des protons sur les liaisons par pont hydrogène en-dessous de la température de transition. Cette étude confirme l'existence d'un mode mou dans la phase paraélectrique des phosphates tétraonaux, puisque nous avons observé son existence dans la phase paraélectrique des phosphates diacides de potassium, de rubidium et d'ammonium (fig. 18, 27, 36).

Nous attribuons le mode de fréquence 170cm^{-1} (B_2) à 300°K au mode ω_+ de la théorie de Kobayashi (73), il résulte du couplage en opposition de phase du mouvement d'antittranslation des ions Rb^+ et PO_4^{3-} le long de l'axe $\vec{c}$ et du mouvement du mode d'effet tunnel des protons. Le comportement de ce mode est identique à celui du mode ω_+ observé dans le phosphate diacide de potassium.

Il existe une différence entre les deux études, c'est l'activité d'un troisième mode de vibration dans la classe de symétrie A_1 dans la phase ferroélectrique du phosphate diacide de rubidium, non observé dans la phase ferroélectrique du phosphate diacide de potassium. Ce mode de fréquence 120cm^{-1} à 80°K, apparaît à la température de transition (fig. 23b, 24). Nous sommes tentés de l'attribuer au mouvement de libration des ions complexes H_2PO_4^- prévu par la théorie des groupes (tableau 9) mais la valeur de son intensité et son comportement en fonction de la température font douter de cette interprétation. Il peut être dû à un couplage du mode d'effet tunnel des protons avec le mode de libration non observé.

Nous pensons que les modes de vibration actifs dans les directions $[110]$ $[100]$ et $[010]$ de la structure de la phase ferroélectrique peuvent être interprétés comme des modes de réseau ainsi que ceux du phosphate diacide de

potassium. Nous attribuons donc les modes de plus hautes fréquences aux mouvements de translation des ions Rb^+ et PO_4^{3-} prévus par la théorie des groupes, et ceux de basses fréquences aux mouvements de libration des ions complexes H_2PO_4^- , ainsi que nous l'avons fait pour le phosphate diacide de potassium. Cette interprétation repose sur la différence des intensités des modes de translation et de libration. Nous avons relié ces modes à ceux dont l'activité est observée dans la phase paraélectrique dans la direction $[100]$, pour ceux-ci l'attribution est analogue, les modes de plus hautes fréquences et de forte intensité correspondent aux mouvements de translation et les modes de basses fréquences et d'intensité plus faible sont attribués aux mouvements de libration des ions complexes.

L'étude des modes normaux de vibration du phosphate diacide de rubidium confirme en tous points l'étude des modes de vibration du phosphate diacide de potassium. Ces résultats montrent que les propriétés observées pour les deux phosphates sont liées à leur structure, et que dans les deux cas la transition de phase est due à l'existence d'un mode mou (annexe II).

4 – Vibrations de réseau du phosphate diacide de césium.

Nous n'avons pas effectué le dénombrement des modes normaux de vibration du phosphate diacide de césium faute d'une détermination exacte de la structure du cristal que nous avons préparé. L'étude de ce monocristal au microscope polarisant nous permet uniquement de repérer la direction d'une des deux bissectrices des axes optiques contenue dans le plan du cristal. C'est par rapport à cette direction caractéristique, ligne neutre du cristal biaxe, que nous avons étudié les modes de vibration. Les échantillons sont taillés parallèlement au plan défini par les deux lignes neutres.

a) Modes de vibration polarisés dans une direction perpendiculaire au plan optique.

La figure 30 représente la transmission d'une lame de $10\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur de phosphate diacide de césium, le champ électrique de l'onde incidente est perpendiculaire à l'intersection du plan optique avec le plan du cristal, à 300 et 80°K. Dans cette direction le cristal est transparent à la température ordinaire, les spectres de vibration sont analogues aux deux températures et la valeur de la transmission est peu sensible à l'abaissement de la température qui agit peu sur la valeur des fréquences et l'intensité des modes de vibration. La différence est l'apparition d'un doublet de fréquence $230, 250\text{cm}^{-1}$ à 80°K. Ces résultats montrent que la structure du cristal est peu modifiée par l'abaissement de la température de 300 à 80°K puisqu'aucune modification importante des modes de vibration n'est décelée suivant cette direction.

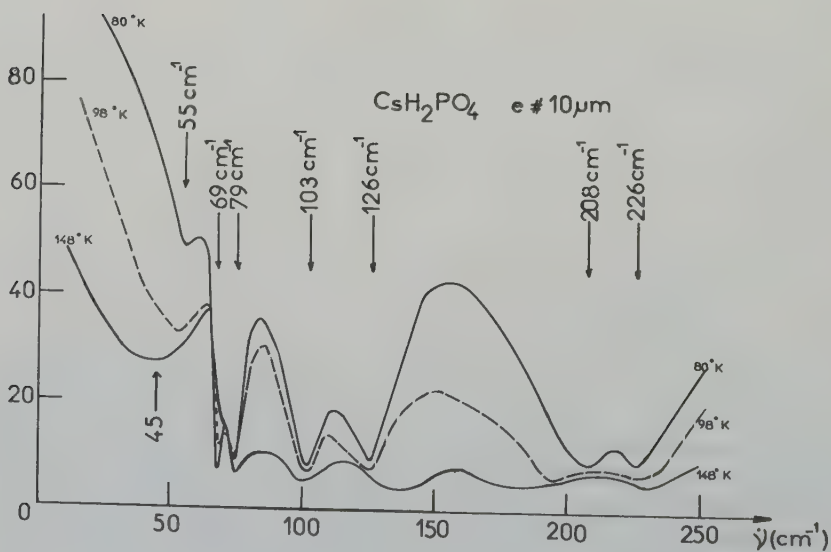
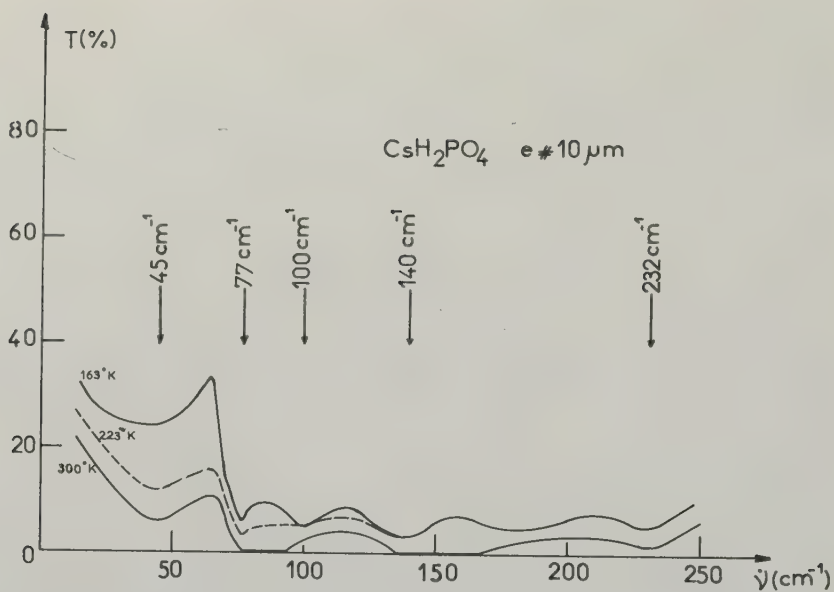


Figure. 29 – a et b – Transmission d'une lame de phosphate diacide de césium, le champ électrique est parallèle à une bissectrice des axes optiques.

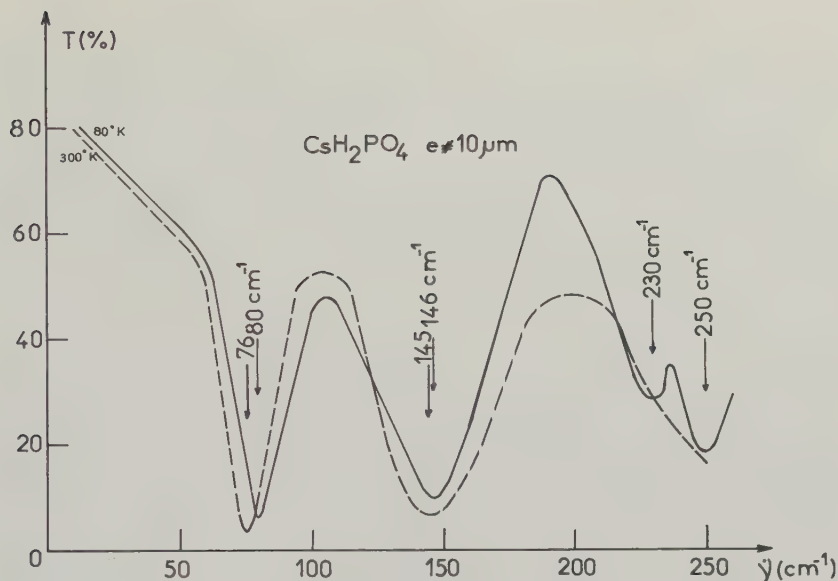


Figure. 30 — Transmission d'une lame de phosphate diacide de césium à 80 et 300°K , le champ électrique est perpendiculaire à une bissectrice des axes optiques.

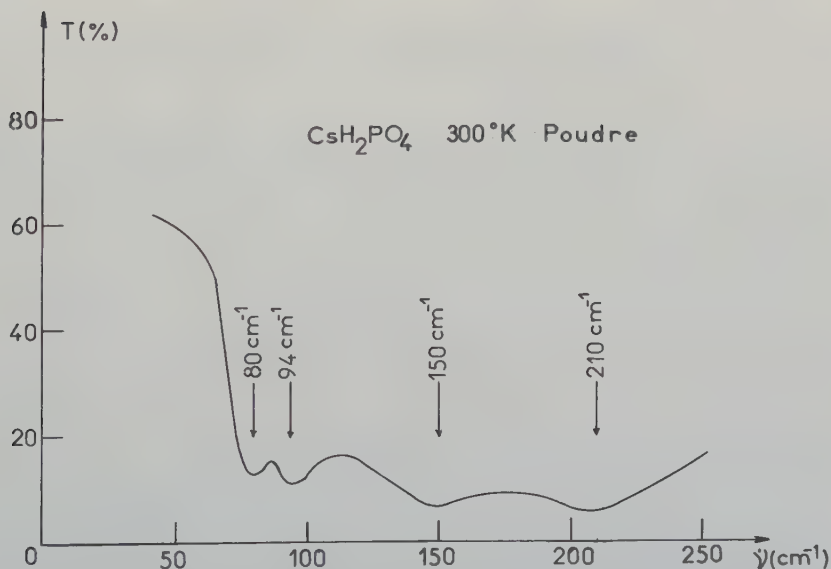


Figure. 31 — Transmission de la poudre de phosphate diacide de césium à 300°K .

b) Modes de vibration polarisés suivant la trace du plan optique.

A température ordinaire, quand le champ électrique de l'onde incidente est parallèle à la trace du plan optique l'absorption est intense (fig. 29a) ; nous distinguons quelques maximums d'absorption ; pour préciser la fréquence des modes actifs à 300°K dans cette orientation nous avons étudié un échantillon de poudre dispersée dans la vaseline (fig.31). Nous observons un spectre de vibration analogue à celui du phosphate diacide de rubidium étudié dans la direction [100] ; les fréquences des modes de vibration sont : 84, 94, 150 et 210cm⁻¹ il apparaît en plus une mode de fréquence 45cm⁻¹ d'intensité plus faible que les précédents (fig.29a).

A la température de l'azote liquide, le cristal est transparent et le spectre de vibration légèrement modifié (fig. 29b). Nous observons l'activité de cinq modes de vibration à 300°K et de sept à 80°K dans la même direction (tableau 13). L'intensité de tous les modes diminue, résultat déjà observé dans l'étude des modes de vibration du phosphate diacide de rubidium actifs dans la direction [110] et expliqué par la disparition du désordre dû aux liaisons par pont hydrogène.

Le mode de vibration de basse fréquence (45cm⁻¹ à 300°K) est celui qui subit la plus grande variation d'intensité, il disparaît pratiquement à la température de l'azote liquide. Au contraire de ce que nous observons dans l'étude de l'orientation perpendiculaire, ces résultats laissent supposer l'existence d'une modification de l'arrangement interne des ions dans le cristal de phosphate diacide de césium. Cependant ils n'apportent pas la preuve de l'existence d'une transition de phase.

c) Influence de la variation de la température sur les modes de vibration polarisés suivant la trace du plan optique.

Le comportement des modes polarisés suivant la trace du plan optique, en fonction de la température, est complètement différent de celui que nous avons observé dans l'étude du phosphate diacide de rubidium étudié suivant les directions [001] et [100]. Nous pouvons distinguer le comportement du mode de basse fréquence, 45cm⁻¹ à 300°K, de celui des modes de fréquences plus élevées.

Nous observons la diminution considérable avec la température de l'intensité du mode de basse fréquence qui a presque complètement disparu à 80°K. D'autre part la valeur de sa fréquence varie peu, elle reste constante jusqu'à 148°K : 45cm⁻¹, puis se déplace légèrement vers les plus hautes fréquences : 55cm⁻¹ à 80°K. Nous pouvons faire une analogie entre le comportement de ce mode et celui du mode d'effet tunnel collectif des protons observé dans l'étude du phosphate diacide de potassium et de rubidium où il est couplé à un mode de réseau. Dans le cas du phosphate diacide de césium il ne serait couplé à aucun mode et nous observons son activité à 45cm⁻¹ à 300°K. Puisqu'il n'y a pas de couplage avec un mode de réseau, il n'y a pas de mode instable donc pas de transition de phase (annexe II). Cette interprétation conduit

à dire que l'abaissement de la température se traduit par un effet d'ordre des protons sur les liaisons par pont hydrogène, par la modification du double puits de potentiel dans lequel ils oscillent, la classe de symétrie à laquelle appartient la structure du cristal étant non polaire, les propriétés ferroélectriques ne peuvent apparaître.

Le comportement des modes de vibration de fréquences plus élevées est différent, l'intensité de l'absorption diminue un peu, comme nous l'avons observé dans l'étude de la direction perpendiculaire (fig. 30), mais la valeur de leur fréquence évolue avec la température, et à la température de l'azote liquide nous observons trois doublets (fig. 29b). Les spectres de vibration sont semblables jusqu'à 148°K, l'épaisseur de la lame, voisine de 10 μm , est trop grande pour permettre un pointé précis des valeurs des fréquences, la seule différence entre ces spectres est l'apparition du mode de fréquence 70 cm^{-1} à 148°K, en-dessous de cette température les modes de vibration se groupent en trois doublets : 69–75 cm^{-1} , 103–126 cm^{-1} , 208–226 cm^{-1} à 80°K. Ces résultats diffèrent de ceux obtenus dans l'étude du phosphate diacide de rubidium, bien qu'il soit possible d'attribuer ces modes de vibration à des modes de réseau résultant de mouvements de translation et de libration des ions il paraît difficile de les interpréter de la même façon, la structure du phosphate diacide de césium étant différente de celle du phosphate diacide de rubidium.

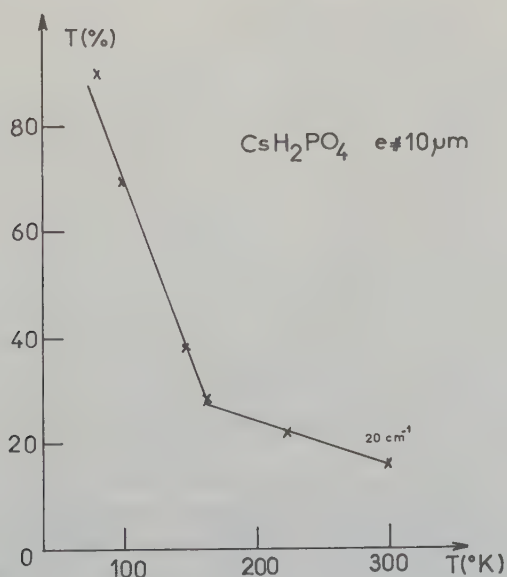


Figure. 32 — Variation de la transmission d'une lame de phosphate diacide de césium en fonction de la température, le champ électrique est parallèle à une bissectrice des axes optiques.

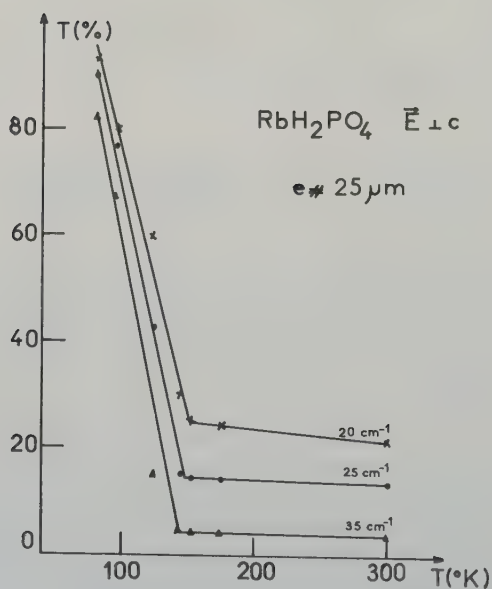
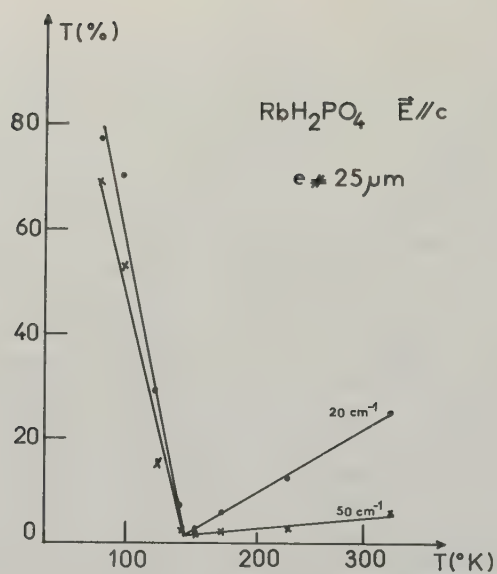


Figure. 28 — Variation de la transmission d'une lame de phosphate diacide de rubidium en fonction de la température.

- a — Le champ électrique est parallèle à la direction [001].
- b — Le champ électrique est perpendiculaire à la direction [001].

Ces résultats ne montrent pas l'existence d'une transition de phase, cependant nous observons que la transmission du phosphate diacide de césium pour l'orientation du champ électrique parallèle à la trace du plan optique présente une variation de pente à une température située entre 160 et 170°K, (fig. 32), température voisine de la valeur citée par Jona et Shirane 159°K (66) et Le Montagner 157°K (80) pour la valeur de la température de transition. Ce phénomène est observé dans tous les cristaux ferroélectriques que nous avons étudiés, cependant dans le cas du phosphate diacide de césium la pente de la courbe dans la phase ferroélectrique n'est pas aussi grande que celle qui est observée dans les autres cristaux nous avons expliqué le changement de pente par la création d'une structure ordonnée, ceci confirme l'hypothèse que nous avons émise, le phosphate diacide de césium ne subit pas de transition de phase vers une structure ferroélectrique, mais l'abaissement de la température augmente l'ordre des liaisons par pont hydrogène. Nos résultats ne peuvent en aucun cas prouver l'existence d'une transition de phase qui, si elle se produisait, entraînerait l'existence d'un mode mou.

5 – Variation de la transmission d'une lame de phosphate diacide de rubidium en fonction de la température pour une fréquence déterminée.

Nous avons observé dans tous les cristaux ferroélectriques que nous avons étudiés : thiourée, phosphates diacides de potassium et d'ammonium, que la courbe représentant la transmission du cristal en fonction de la température pour une fréquence déterminée, située en dehors des domaines d'absorption, présente un changement de pente au voisinage de la température de transition. Nous avons analysé rapidement ce phénomène dans chaque cas particulier et nous voulons maintenant le généraliser en précisant son étude dans le cas du phosphate diacide de rubidium.

a) Résultats expérimentaux.

L'étude de l'influence de la variation de la température sur les modes de vibration du phosphate diacide de rubidium nous permet de tracer les figures (28a et 28b), qui montrent la variation de la transmission d'une lame de 25 μm d'épaisseur de 300 à 80°K quand le champ électrique de l'onde incidente est parallèle aux directions [001] (fig.28a) et [100] (fig.28b) de la structure tétragonale, pour des fréquences choisies en dehors des domaines d'absorption du cristal.

Cette étude montre que lorsque le champ électrique est parallèle à la direction de l'axe $\vec{c}$ la transmission décroît légèrement quand on refroidit le cristal à partir de 300°K jusqu'à 147°K, à cette température la pente de la courbe de transmission change brusquement de sens et la transmission croît très rapidement quand on continue à refroidir le cristal jusqu'à 80°K (fig.28a), nous avons tracé les courbes pour 20 et 50 cm^{-1} . Si nous traçons la courbe correspondant à la fréquence 105 cm^{-1} nous observons que la transmission est sensiblement constante dans la phase paraélectrique de 300 à 147°K.

Quand le champ électrique est parallèle à la direction [100] de la structure tétragonale, nous observons un phénomène identique. La transmission varie peu dans la phase paraélectrique, elle augmente lentement quand on refroidit le cristal, à 147°K le changement de pente de la courbe est brutal et la transmission croît très rapidement quand on refroidit le cristal dans la phase ferroélectrique jusqu'à 80°K (fig.28b) ; nous avons tracé les courbes pour les fréquences 20, 25 et 35cm⁻¹.

Nous avons vérifié que le phénomène de l'existence d'un changement de pente dans la courbe de la transmission en fonction de la température apparaît non seulement suivant la direction de l'axe ferroélectrique, mais aussi dans une direction perpendiculaire. C'est un phénomène général lié à la transition de phase.

b) Interprétation.

Nous avons relié ce phénomène à l'ordre qui apparaît dans la phase ferroélectrique à la température de transition et au désordre qui existe dans la phase paraélectrique de la thiourée et du phosphate diacide de potassium. Deux mécanismes entrent en jeu qui rendent compte du phénomène d'absorption des cristaux en fonction de la température : les processus de différence à deux phonons et l'absorption induite par un phonon.

— Processus de différence à deux phonons .

On observe dans tous les cristaux ioniques une absorption intense dans tout l'infrarouge lointain à la température ordinaire ; cette absorption disparaît à basse température, c'est le phénomène de supertransmission (56, 88). L'absorption considérable à la température ordinaire a été expliquée par les collisions photon-phonon dont la probabilité disparaît à basse température par absence de phonon. Cette explication théorique ne peut rendre compte que de la variation de la transmission dans la phase ferroélectrique ou antiferroélectrique, car elle ne présente pas de discontinuité dans la variation de l'absorption en fonction de la température.

— Absorption induite par un phonon.

L'expérience a montré que les verres de silice ont un coefficient d'absorption supérieur à celui du quartz (57), cette absorption a été expliquée par le mécanisme de l'absorption induite par un phonon, conséquence du désordre de l'état vitreux (56). Dans la phase paraélectrique, nous observons que les cristaux ferroélectriques sont peu sensibles à la variation de la température (fig.22a et 22b, 28a et 28b). Ce comportement analogue à celui des composés non cristallins (56) suggère que dans la phase paraélectrique l'absorption des cristaux ferroélectriques peut-être interprétée comme une absorption induite à un phonon.

Dans le cas du phosphate diacide de rubidium, isomorphe du phosphate diacide de potassium, la transition de phase fait passer le cristal à 147°K d'une structure désordonnée par le mouvement d'oscillation des protons entre les deux puits de potentiel sur les liaisons par pont hydrogène, à une structure ordonnée dans laquelle chaque proton occupe une position déterminée sur les liaisons. C'est le désordre de la phase paraélectrique et l'anharmonicité du mode mou qui sont responsables de l'absorption intense du cristal dans cette phase par le mécanisme de l'absorption induite par un phonon et du peu de variation de la transmission entre 300 et 147°K dans les deux orientations étudiées, puisque ce mécanisme d'absorption est peu sensible à la température (fig.28a et b). L'ordre n'apparaissant qu'à la température de transition, l'absorption ne diminue pas avec la température. L'absorption dans la phase paraélectrique est essentiellement une absorption induite, caractéristique de l'état désordonné. La diminution de la transmission avec la température dans la phase paraélectrique (fig.28a) observée uniquement pour l'orientation du champ électrique parallèle à l'axe ferroélectrique et aux fréquences du mode mou, est due au déplacement de ce mode vers les basses fréquences quand la température tend vers 147°K dans la phase paraélectrique. Nous avons remarqué dans l'étude du phosphate diacide de potassium, que pour une fréquence située au-delà de celle du mode mou : 100cm^{-1} , la transmission est pratiquement constante dans la phase paraélectrique (fig.22a), ainsi que nous l'avons observé pour la fréquence 105cm^{-1} dans l'étude du phosphate diacide de rubidium. (fig.28a).

L'ordre ne s'établit pas instantanément à la température de transition ainsi que le montre la persistance du mode ω_- jusqu'à très basse température (fig.23b). Bien que la transmission augmente très rapidement dans la phase ferroélectrique, la courbe de variation ne possède pas une pente infinie. Dans la phase ferroélectrique, le désordre disparaît donc l'absorption induite aussi. Il ne reste plus que les processus de différence pour expliquer la variation de l'absorption avec la température, et nous constatons que la transmission varie linéairement, ainsi qu'on l'observe dans le cas des cristaux ioniques (56, 88), et qu'elle est très élevée à très basse température ce qui correspond à l'absorption due aux processus de différence. Dans le cas du phosphate diacide de rubidium la pente des courbes des figures 28a et 28b est identique dans la phase ferroélectrique pour les deux orientations du champ électrique, ces pentes sont très voisines de la pente de la courbe de variation de la transmission du phosphate diacide de potassium dans la phase ferroélectrique (fig.22a). Cependant si nous comparons ces pentes à celle de la courbe analogue tracée pour la variation de la transmission du phosphate diacide d'ammonium dans la phase antiferroélectrique (fig.37), nous remarquons que dans ce dernier cas la pente est bien supérieure à celles des phosphates diacides de potassium et de rubidium. Dans le cas du phosphate diacide d'ammonium la pente est infinie au voisinage de la température de transition, ceci indique peut-être que dans la transition antiferroélectrique l'ordre s'établit plus rapidement que dans les transitions ferroélectriques des deux phosphates étudiés.

La variation discontinue de la dérivée de la transmission par rapport à la température, observée dans tous les cristaux ferroélectriques que nous avons

étudiés, est reliée à la transition de phase. Nous l'avons observée dans la thiourée cristal moléculaire et dans les phosphates tétragonaux cristaux ioniques. Elle caractérise le type ordre-désordre de la transition qu'ils subissent. La pente de la courbe de variation de la transmission en fonction de la température dans la phase ferroélectrique peut caractériser la rapidité avec laquelle l'ordre s'établit dans cette phase. Le point anguleux correspond à la température de transition, à partir de laquelle les mécanismes d'ordre de la phase ferroélectrique agissent.

CHAPITRE VI

PHOSPHATE DIACIDE D'AMMONIUM.

Le phosphate diacide d'ammonium tient une place particulière dans la famille des cristaux du type du phosphate diacide de potassium. Alors que tous les autres membres de cette famille subissent une transition vers une phase ferroélectrique, le sel d'ammonium subit une transition à 148°K vers une phase antiferroélectrique. La polarisation spontanée n'apparaît dans aucune direction. La transition de phase a été mise en évidence par Busch (26) en 1938 mais ce n'est qu'en 1952 que Nagamiya (92) a montré qu'elle conduisait à un état antiferroélectrique.

I — STRUCTURE

La première détermination de la structure du phosphate diacide d'ammonium a été réalisée par Ueda (123) en 1948 par diffraction des rayons X. Elle a été précisée depuis dans les deux phases (72, 119).

Dans la phase paraélectrique le phosphate diacide d'ammonium a la même structure que le phosphate diacide de potassium (123, 72, 119). Il cristallise dans le système tétragonal et possède le groupe de symétrie $I\bar{4}2d$ (D_{2d}^{12}) avec quatre unités formulaires dans la cellule élémentaire à volume centré dont les dimensions sont : $a = b = 7,47 \text{ \AA}$ et $c = 7,58 \text{ \AA}$ à 300°K ; et $a = b = 7,47 \text{ \AA}$ et $c = 7,54 \text{ \AA}$ à 153°K (72).

Dans la phase antiferroélectrique, il cristallise dans le système orthorhombique, la structure est différente de celle du phosphate diacide de potassium dans la phase ferroélectrique. Le groupe de symétrie est $P2_12_12_1$ (D_2^4), avec quatre unités formulaires par cellule élémentaire de dimensions $a = 7,49 \text{ \AA}$, $b = 7,51 \text{ \AA}$ et $c = 7,48 \text{ \AA}$ à 143°K (72).

1 — Disposition des ions dans le cristal.

La structure du cristal est obtenue à partir des mêmes éléments que celle du phosphate diacide de potassium, les atomes de potassium étant remplacés par les groupements NH_4 . Les groupements PO_4 et NH_4 constituent deux sous-réseaux distants de $\frac{c}{2}$ le long de l'axe $\vec{c}$, analogues à ceux que forment les groupements PO_4 et les ions K^+ dans la structure du sel de potassium (Chap. IV, I, 1).

Nous retrouvons dans cette structure les liaisons par pont hydrogène $O-H...O$ identiques à celles du phosphate diacide de potassium, elles joignent deux tétraèdres PO_4 voisins, leur longueur $2,48 \text{ \AA}$ varie peu avec le changement de

structure. La présence des groupements NH_4 fait apparaître un second type de liaison par pont hydrogène, les liaisons $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ qui relient les groupements NH_4 aux groupements phosphate voisins. Aux températures supérieures à 148°K ces groupements possèdent la symétrie C_2 , alors qu'aux températures inférieures ils possèdent la symétrie C_1 (130).

2 — Structure antiferroélectrique.

Les liaisons par pont hydrogène jouent un rôle important dans le mécanisme de la transition de phase, comme pour le phosphate diacide de potassium la substitution des atomes d'hydrogène par du deutérium exerce une grande influence sur la température de transition qui de 148°K passe à 242°K après deutériation.

Nous trouvons dans la structure du phosphate diacide d'ammonium le réseau des ions H_2PO_4^- dans lequel chaque groupe phosphate est relié de façon tétraédrique par quatre liaisons par pont hydrogène $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ à quatre groupes phosphate voisins et le réseau des groupements NH_4 dont chaque élément est relié de façon tétraédrique par quatre liaisons par pont hydrogène $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ à quatre groupes phosphate voisins.

La diffraction des neutrons n'a pas permis de localiser avec précision la position des atomes d'hydrogène dans la phase de basse température comme cela a été réalisé pour le phosphate diacide de potassium dans la phase ferroélectrique. Seules les études de diffraction des rayons X (72, 119) et les descriptions données par Nagamiya (92) et Matthias (81) permettent d'expliquer la structure de la phase antiferroélectrique.

Dans la phase paraélectrique les atomes d'hydrogène sont situés au centre des liaisons $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$, position identique à celle qu'ils occupent dans la structure paraélectrique du phosphate diacide de potassium (Chap IV, 1, 2).

Dans la phase antiferroélectrique, la perte de la symétrie d'ordre 2 autour de l'axe $\vec{c}$ pour les groupements PO_4 entraîne que deux atomes d'oxygène voisins d'un groupe PO_4 prennent l'un une position voisine d'un oxygène supérieur et l'autre une position voisine d'un oxygène inférieur. Cette configuration crée un dipôle H_2PO_4^- dirigé suivant une direction perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ (Chap. IV). Cette description est en accord avec la théorie de Nagamiya (92) qui explique l'antiferroélectricité du cristal par de telles positions des atomes d'hydrogène. Les directions des liaisons $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ sont les mêmes que dans le phosphate diacide de potassium, les dipôles créés par cet arrangement sont parallèles à l'axe $\vec{a}$ ou à l'axe $\vec{b}$, directions équivalentes dans la phase paraélectrique, mais qui peuvent devenir axes de l'antipolarisation. Un tel arrangement des atomes d'hydrogène crée un réseau de dipôles dont la résultante est nulle, car chaque dipôle est annulé par un dipôle égal de direction opposée, il n'apparaît aucune polarisation spontanée dans aucune direction du cristal.

Les liaisons par pont hydrogène $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ subissent une variation de longueur à la transition, elles déforment fortement les tétraèdres NH_4 en-dessous de 148°K , cette déformation crée un dipôle dans chaque groupement NH_4 , ces dipôles forment un réseau de dipôles antiparallèles s'annulant deux à deux. La

présence de sous-réseaux de dipôles antiparallèles explique la structure antiferroélectrique du phosphate diacide d'ammonium.

II – PROPRIETES DIELECTRIQUES.

Le phosphate diacide d'ammonium est piézoélectrique aux températures supérieures à 148°K, il présente un effet électrooptique linéaire intense quand un champ électrique est appliqué suivant l'axe $\vec{c}$.

L'étude de la variation de la constante diélectrique mesurée suivant les axes $\vec{a}$ et $\vec{c}$ en fonction de la température montre une variation brutale à 148°K (81), la valeur du maximum observé pour ϵ_a est supérieur à celle de ϵ_c ($\epsilon_{a\text{Max.}} = 90$, $\epsilon_{c\text{Max.}} = 30$) (81). Dans la phase paraélectrique, ϵ_a et ϵ_c augmentent quand la température diminue, ϵ_a ayant toujours une valeur supérieure à celle de ϵ_c . La forme de la courbe de variation obtenue indique que la transition antiferroélectrique est du premier ordre. Nagamiya (92) a montré que les susceptibilités diélectriques η_a et η_c suivent une loi de Curie Weiss avec une température de transition négative. Le cristal se comporte comme s'il allait devenir ferroélectrique avec une polarisation spontanée suivant l'axe $\vec{c}$ à une température négative. Cependant à 148°K le phénomène d'antipolarisation apparaît le long de l'axe $\vec{a}$ et à cette température η_a et η_c chutent de façon discontinue.

III – ETUDE DES VIBRATIONS DE RESEAU.

1 – Bibliographie.

Le phosphate diacide d'ammonium a fait l'objet d'études analogues à celles que nous avons citées au sujet du phosphate diacide de potassium. En absorption infrarouge dans le domaine des hautes fréquences nous pouvons citer les travaux de Blinc et Hadzi (14), Pelah et Coll. (127, 130). En diffusion Raman, le travail de Chapelle (29). Les résultats sont analogues à ceux du phosphate diacide de potassium. Les modes de vibrations des groupements PO_4 et NH_4 ainsi que ceux des liaisons par pont hydrogène ont été déterminés dans les deux phases.

Le domaine des basses fréquences a été moins étudié malgré la théorie de Cochran qui prévoit l'existence d'un mode antiferroélectrique lié au changement de structure. Nous pouvons citer en réflexion infrarouge le travail de Yoshinaga et coll. (71) qui montre l'existence d'un mode de basse fréquence dans les deux directions $\vec{a}$ et $\vec{c}$ à 300°K, et en absorption infrarouge une étude de la phase antiferroélectrique réalisée au laboratoire (89). En diffusion Raman le travail de Taylor et coll. (100).

La diffusion quasi-inélastique des neutrons a été employée par Shirane et coll. (85) pour déterminer le mode antiferroélectrique du phosphate diacide d'ammonium deutérié.

2 – Résultats expérimentaux.

Nous avons étudié les modes normaux de vibration actifs en absorption infrarouge de 12 à 250cm^{-1} de la même façon que ceux du phosphate diacide de potassium. Nous avons préparé les monocristaux par évaporation lente à température constante d'une solution saturée dans l'eau. Les lames que nous avons taillées sont parallèles au plan (010) de la structure tétragonale, leur épaisseur est de l'ordre de $20\text{ }\mu\text{m}$.

A la température ordinaire et à celle de l'azote liquide, le champ électrique de l'onde incidente est successivement parallèle aux directions [100] et [001] de la structure tétragonale (fig.33, 34).

Pour étudier l'influence de la transition subie par le cristal sur les modes normaux de vibration polarisés suivant l'axe $\vec{c}$, nous avons mesuré la transmission des échantillons à huit températures différentes (fig.33). Cette étude permet de préciser le déplacement de la fréquence du mode de vibration qui se transforme au passage de la température de transition (fig.36), et la variation de la transmission d'une lame de $20\text{ }\mu\text{m}$ en fonction de la température à deux fréquences (fig.37a).

A la température ordinaire nous observons deux maximums d'absorption suivant chaque orientation étudiée (fig. 33, 34, 35) et à la température de l'azote liquide trois maximums pour l'orientation du champ électrique parallèle à l'axe $\vec{c}$, et cinq pour l'orientation perpendiculaire à cet axe. Les valeurs des fréquences de ces maximums d'absorption sont rassemblées dans le tableau 14.

300°K	$\vec{E}/\vec{a}$	$\vec{E}/\vec{c}$	Symétrie	Symétrie	$\vec{E}/\vec{c}$	$\vec{E}/\vec{a}$	80°K
		105($\omega-$)	(B ₂)	B ₁	95		
	75($\omega-$)		E	B ₁	non obs.		
	non obs.		E	B ₁	non obs.		
	non obs.		E	B ₃		68	
				B ₃		82	
				B ₃		133	
				B ₁	190		
		200($\omega+$)	B ₂	B ₁	220		
	175($\omega+$)		E	B ₃		175	
	non obs.		E	B ₃		230	

(B₂) mode de vibration non prévu par la théorie des groupes.

Tableau 14 – Fréquences des modes de vibration actifs dans le phosphate diacide d'ammonium (en cm^{-1}).

Ces résultats sont en accord avec ceux que Yoshinaga a obtenus par réflexion infrarouge (71) et ceux de Taylor et coll. par diffusion Raman (100). Notre étude montre que l'apparition des modes de vibration actifs dans la phase antiferroélectrique se fait au passage de la température de transition (fig. 33, 34). D'autre part nous avons mis en évidence, dans la phase paraélectrique, l'activité d'un mode de vibration polarisé suivant l'axe $\vec{C}$, dont la fréquence se déplace légèrement vers les basses fréquences quand la température tend vers la température de transition, à 300°K la valeur de la fréquence est 106cm^{-1} (fig.36). L'intensité de ce mode diminue fortement dès le passage de la température de Curie (fig. 33). Un mode de vibration, dont le comportement est analogue, est actif dans l'orientation [100] il est plus intense ainsi que l'a montré Yoshinaga (71), la figure 34 montre qu'il disparaît à la température de transition.

3 – Dénombrement des modes normaux de vibration.

Appliquons au phosphate diacide d'ammonium les résultats de la théorie des groupes comme nous l'avons fait pour le phosphate diacide de potassium. Les structures des deux phases et le site des atomes sont connus, la cellule primitive contient deux unités formulaires $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Nous considérons que chaque unité formulaire est constituée de deux ions complexes NH_4^+ et H_2PO_4^- formant deux sphères rigides. Il y a douze atomes par cellule primitive, ce qui donne $3\text{Zn} - 3 = 69$ modes normaux de vibration possibles qui se répartissent en :

$$3(1 - m) = 3(20 - 4) = 48 \text{ modes covalents}$$

$$3.m = 3.4 = 12 \text{ modes de libration}$$

$$3n - 3 = 3.4 - 3 = 9 \text{ modes ioniques.}$$

soit 21 modes de réseau.

Nous constatons que le nombre de modes ioniques est le même, mais que le nombre de modes de libration est double de celui du phosphate diacide de potassium. Ceci s'explique par l'existence du groupement NH_4 qui remplace l'atome de potassium.

Nous pouvons dresser les tables de caractères pour les deux groupes de symétrie D_{2d}^{12} et D_2^4 (tableaux 15 et 16) qui classent les 21 modes normaux de vibration de réseau et prévoient leur activité en absorption infrarouge et en diffusion Raman. Dans la phase paraélectrique les modes de vibration actifs en absorption infrarouge se répartissent en deux classes dont l'une est doublement dégénérée, la théorie prévoit un mouvement de translation de classe B_2 et trois mouvements de translation et quatre de libration dans la classe E. Dans la phase antiferroélectrique les modes actifs se répartissent en trois classes analogues : B_1 , B_2 , B_3 , contenant chacune deux mouvements de translation et trois mouvements de libration. La représentation des modes de vibration est analogue à celle que nous avons décrite pour le phosphate diacide de potassium, il faut y ajouter les modes de libration dûs aux ions complexes NH_4^+ .

D _{2d}	E	2S ₄ (c)	S ₄ ²	2C ₂	2σ _d	T	T'	R'	IR	R
A ₁	1	1	1	1	1	0	0	2	I	A
A ₂	1	1	1	-1	-1	0	0	2	I	I
B ₁	1	-1	1	1	-1	0	2	0	I	A
B ₂	1	-1	1	-1	1	1	1	0	Mc	A
E	2	0	-2	0	0	1	3	4	M(xy)	A

Tableau 15 D_{2d}^{12}

D ₂	E	C ₂ (z)	C ₂ (y)	C ₂ (x)	T	T'	R'	IR	R
A	1	1	1	1	0	3	3	I	A
B ₁	1	1	-1	-1	1	2	3	Mc	A
B ₂	1	-1	1	-1	1	2	3	Mb	A
B ₃	1	-1	-1	1	1	2	3	Ma	A

Tableau 16 D_2^4

Table des caractères du phosphate diacide d'ammonium.

IV – DISCUSSION.

Les résultats expérimentaux montrent l'influence de la transition de phase sur les modes normaux de vibration du phosphate diacide d'ammonium. Dans la phase paraélectrique nous observons un mode intense de basse fréquence actif suivant chacune des deux orientations parallèle et perpendiculaire à l'axe $\vec{C}$. Ces modes de vibration sont analogues au mode ferroélectrique observé dans l'étude du phosphate diacide de potassium, ils disparaissent à la température de transition.

1 – Vibrations de réseau dans les phases para et ferroélectrique.

Le dénombrement des modes normaux de vibration de réseau (tableau 15 et 16) prévoit une importante modification de la répartition des modes due à la variation de la géométrie de la cellule primitive à 148°K. Nos résultats vérifient partiellement les prévisions de la théorie des groupes appliquée aux structures déterminées pour les deux phases. Dans la phase paraélectrique, à 300°K, nous observons deux modes de vibration dans la classe de symétrie B₂ alors qu'un seul est prévu et deux dans la classe E sur les sept modes attendus. Dans la phase antiferroélectrique, à 80°K, nous observons l'activité de trois modes appartenant à la classe B₁ et de cinq modes de la classe B₃ alors que l'activité de cinq modes est prévue dans chacune de ces deux classes de symétrie (tableau 15 et 16).

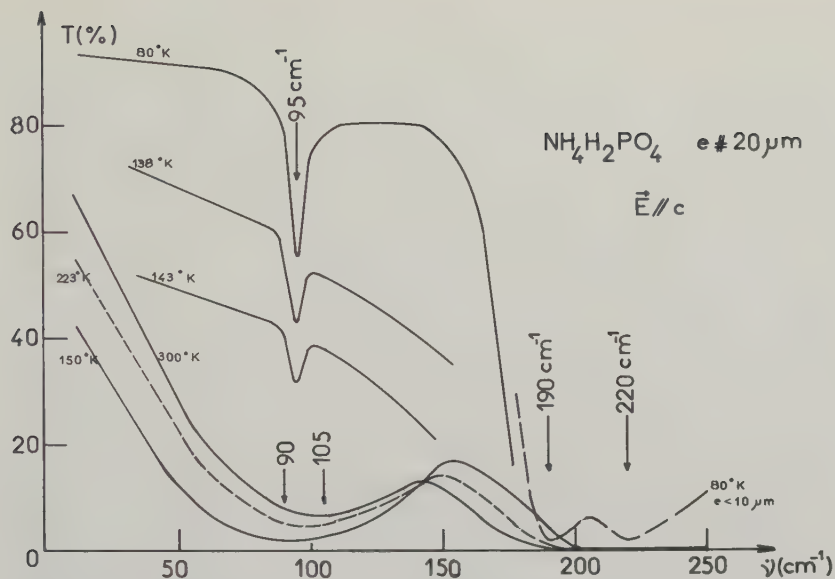


Figure. 33 — Transmission d'une lame (010) de phosphate diacide d'ammonium, le champ électrique est parallèle à la direction [001].

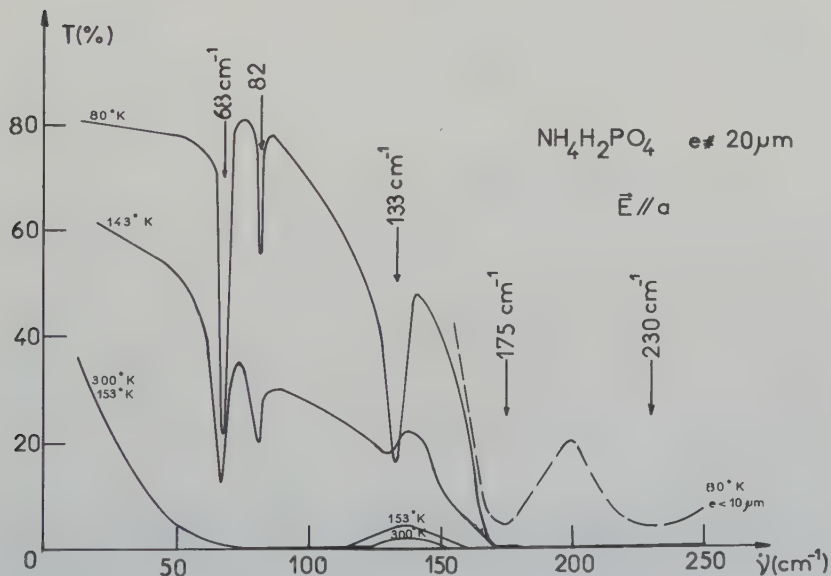


Figure. 34 — Transmission d'une lame (010) de phosphate diacide d'ammonium, le champ électrique est parallèle à la direction [100].

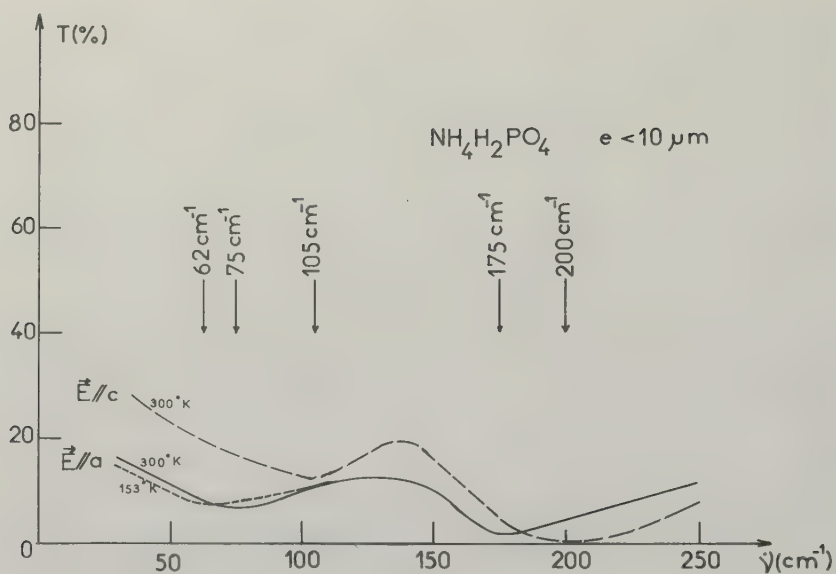


Figure. 35 — Transmission d'une lame (010) de phosphate diacide d'ammonium d'épaisseur inférieure à $10 \mu\text{m}$.

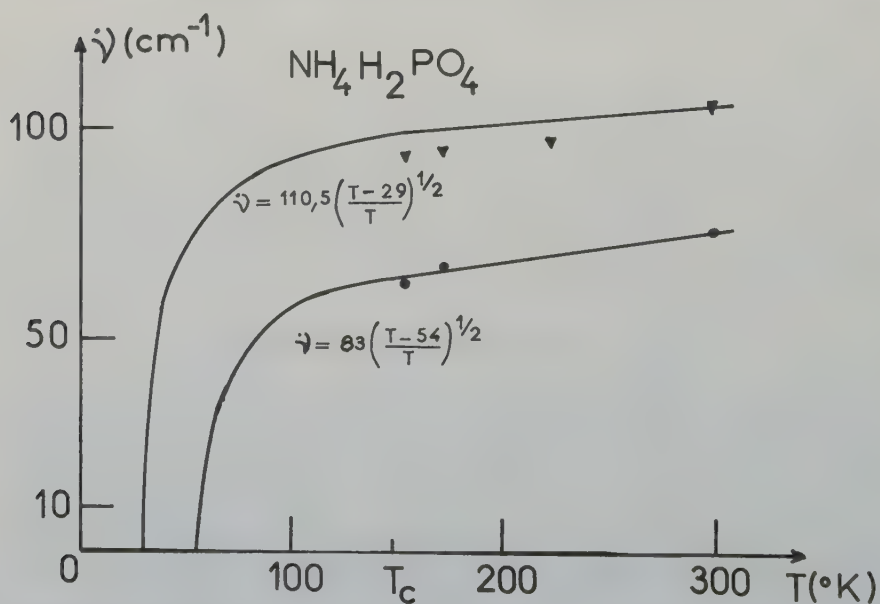


Figure. 36 — Variation de la fréquence des modes de vibration de basses fréquences B_2 et E , en fonction de la température.

a) Modes de vibration polarisés dans une direction perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$.

A la température ordinaire, quand le champ électrique de l'onde incidente est parallèle à la direction $[100]$, le spectre de vibration du phosphate diacide d'ammonium est complètement différent de celui du phosphate diacide de potassium étudié dans la même direction, bien que ces deux cristaux soient isomorphes dans cette phase (71). L'absorption est intense, mais l'étude d'une lame suffisamment mince permet de mettre en évidence deux modes de vibration de forte intensité de fréquence 75 et 175cm^{-1} (fig.35 Tableau14). Ces résultats sont en accord avec ceux que Yoshinaga et coll. ont obtenus par réflexion infrarouge (71) et ceux que Ryan et coll. (100) ont obtenus par diffusion Raman, mais ils sont en contradiction avec les prévisions de la théorie des groupes (tableau 15) qui sont mieux vérifiées par les résultats de Chapelle (29), obtenus par diffusion Raman, montrant l'activité de cinq modes de vibration de fréquence : $68, 97, 128, 175$ et 280cm^{-1} .

A la température de l'azote liquide l'absorption est très faible puisque le désordre disparaît dans la phase antiferroélectrique, et nous observons cinq modes de vibration appartenant à la classe B_3 alors que cinq sont attendus (fig. 34 tableau 14). Il n'est pas possible de relier ces modes à ceux qui sont observés dans la classe E à la température ordinaire, l'apparition des modes actifs dans la classe B_3 se fait à 148°K , la figure 34 montre qu'à 153°K nous observons un spectre de vibration analogue à celui de la température ordinaire et à 143°K trois modes de vibration actifs dans la phase antiferroélectrique. Dans cette phase l'intensité de deux modes varie peu, ceux de fréquence 68 et 133cm^{-1} à 80°K , alors que l'intensité du mode de fréquence 82cm^{-1} à 80°K diminue fortement ainsi que l'a montré l'étude de la phase antiferroélectrique (fig. 34) (89).

b) Modes de vibration polarisés suivant l'axe $\vec{c}$.

A la température ordinaire, le spectre de vibration du phosphate diacide d'ammonium est identique à celui du phosphate diacide de potassium étudié suivant la direction de l'axe $\vec{c}$. Nous observons deux modes de fréquence 105 et 200cm^{-1} appartenant à la classe de symétrie B_2 (fig. 33, 35, tableau 14). Ce spectre de vibration est analogue à celui que nous avons observé suivant la direction de l'axe $\vec{a}$, les modes de hautes fréquences ont une intensité voisine, mais le mode de fréquence 75cm^{-1} (E) est plus intense que le mode de fréquence 105cm^{-1} (B_2) (fig. 35). Ces résultats sont en accord avec ceux de Yoshinaga et coll. (71) et ceux de Ryan et coll. (100). Cependant la théorie des groupes ne prévoit l'activité que d'un seul mode de translation dans la classe B_2 (tableau 15).

A la température de l'azote liquide, le cristal est supertransparent de 10 à 150 cm^{-1} (fig. 33), nous observons deux modes intenses de haute fréquence et un mode de faible intensité de fréquence 95cm^{-1} (fig.33) qui apparaît dès la température de transition et dont l'intensité diminue avec la température pour disparaître presque complètement à la température de l'hélium liquide (89) (fig.33).

2 – Influence de la variation de la température sur les modes de vibration.

Nous nous sommes particulièrement intéressés au comportement du mode de basse fréquence des classes B_2 et E dans la phase paraélectrique, afin de confirmer l'étude du phosphate diacide de potassium. La phase antiferroélectrique a été étudiée au laboratoire (89), nos résultats concernant cette phase apportent des précisions supplémentaires.

Nous pouvons distinguer le comportement des modes de hautes fréquences ($>150\text{cm}^{-1}$) de celui des modes de basses fréquences. Pour les premiers, la transition de phase fait apparaître deux modes nouveaux dans la phase antiferroélectrique, ainsi le mode de fréquence 200cm^{-1} (B_2 300°K) donne naissance aux modes de fréquence : 190 et 220cm^{-1} (B_1 80°K) et celui dont la fréquence est 175cm^{-1} (E 300°K) aux modes 175 et 230cm^{-1} (B_3 80°K) (tableau 14). L'intensité des modes nouveaux diminue un peu quand on passe de 300°K à 80°K . (fig. 33, 34, 35).

Les modes de basses fréquences des classes B_2 et E ont un comportement analogue, ils se transforment à la température de transition (fig. 33, 34), le mode de la classe B_2 donne naissance à un mode de classe B_1 dans la phase antiferroélectrique dont l'intensité diminue fortement avec l'abaissement de la température, et le mode de la classe E donne naissance de la même façon à un mode d'intensité variable appartenant à la classe de symétrie B_3 (fig. 33, 34, tableau 14).

L'étude de l'influence de la température sur le mode de basse fréquence de la classe B_2 dans la phase paraélectrique montre la diminution de sa fréquence de 105cm^{-1} (300°K) à 92cm^{-1} (148°K) (fig. 33, 36), et l'augmentation de l'intensité de l'absorption (fig. 33) quand la température diminue. Dès le passage de la température de transition ce mode disparaît pour donner naissance à un mode d'intensité plus faible de fréquence 95cm^{-1} à 143°K (fig. 33). Le comportement de ce mode dans la phase paraélectrique est analogue à celui du mode ferroélectrique observé dans l'étude du phosphate diacide de potassium (Chap. IV). Ces deux modes de vibration ont la même polarisation, ils appartiennent à la classe de symétrie B_2 , une intensité voisine qui augmente avec l'abaissement de température et une fréquence dont la valeur diminue avec la température. Le mode de basse fréquence appartenant à la classe de symétrie E se comporte de façon analogue dans la phase paraélectrique, la valeur de sa fréquence diminue légèrement avec la température de 75cm^{-1} à 300°K , à 62cm^{-1} à 153°K (fig. 34, 36). Le comportement analogue des modes de vibration de réseau suivant les directions $\vec{a}$ et $\vec{c}$ est à rapprocher du comportement diélectrique du cristal suivant ces deux directions. En effet les constantes diélectriques ϵ_a et ϵ_c sont toutes deux fonction de la température, et passent par un maximum à 148°K (81).

Nous avons observé l'existence d'un mode mou dans la direction de l'axe $\vec{c}$ du phosphate diacide de potassium (Chap. IV, IV, 2) et nous avons montré l'importance de sa contribution à la valeur de la constante diélectrique (Chap. IV, IV, 3). Les résultats obtenus dans l'étude des modes de vibration de réseau du phosphate diacide d'ammonium, s'ils sont en contradiction avec les

prévisions de la théorie des groupes rendent compte cependant du comportement diélectrique du cristal et montrent la contribution des modes de basse fréquence à la variation des constantes diélectrique ϵ_a et ϵ_c . La valeur de ϵ_a est supérieure à celle de ϵ_c , nous avons observé que le mode de basse fréquence de la classe E a une intensité supérieure à celle du mode de basse fréquence de la classe B₂.

Considérant le problème de la dynamique d'un cristal antiferroélectrique linéaire, Barker (9) prévoit l'existence d'un mode instable de vecteur d'onde $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}$ donc inactif en absorption infrarouge, et la possibilité de "l'adoucissement" d'un mode de vecteur d'onde nul qui disparaît à la température de transition en donnant naissance à deux modes actifs dans la phase antiferroélectrique. Des résultats expérimentaux obtenus par Barker par diffusion Raman (9) vérifient ces prévisions qui sont en accord avec les résultats que Yoshinaga et coll. (71) ont obtenu par réflexion infrarouge. Nos résultats montrent "l'adoucissement" de la fréquence de deux modes appartenant aux classes de symétrie E et B₂ (fig. 36) qui disparaissent à 148°K en donnant naissance à deux modes d'intensité variable avec la température dans la phase antiferroélectrique. La fréquence de ces modes à 300°K est en accord avec celle qu'ont déterminée Yoshinaga (71), Ryan (100), Barker (9) et Cowley (39).

Ces résultats conduisent à penser que dans la phase paraélectrique le phosphate diacide d'ammonium se comporte comme s'il allait devenir ferroélectrique, avec une polarisation spontanée suivant l'axe $\vec{c}$ ou l'axe $\vec{a}$, mais à 148°K, bien avant que soit atteint la température de transition vers une phase ferroélectrique, il se produit une transition antiferroélectrique dont l'axe d'antipolarisation est l'axe $\vec{a}$. Cette hypothèse a été développée par Nagamiya (92) et reprise par Ryan et coll. (100) qui ont calculé les températures de transition des deux directions $\vec{c}$ et $\vec{a}$: $T_{OB} = 29^\circ\text{K}$ et $T_{OE} = 54^\circ\text{K}$ (100), en étudiant la variation du temps de relaxation avec la température à partir de mesures par diffusion Raman. Nous pouvons rechercher la loi de variation de la fréquence des deux modes de vibration étudiés, comme nous l'avons fait pour le phosphate diacide de potassium, en utilisant les températures T_{OB} et T_{OE} . La valeur des fréquences à 300°K conduit aux deux lois :

$$\text{pour le mode de la classe B}_2 : \quad \bar{\nu} = 110,5 \left(\frac{T - 29}{T} \right)^{1/2}$$

$$\text{pour le mode de la classe E :} \quad \bar{\nu} = 83 \left(\frac{T - 54}{T} \right)^{1/2}$$

qui vérifient les résultats expérimentaux dans la phase paraélectrique (fig. 36).

3 — Nature des modes de vibration de réseau.

Les études de diffraction des rayons X (4) ont montré l'importance des liaisons par pont hydrogène O—H...O dans le mécanisme de la transition de phase subie par les phosphates diacides d'ammonium et de potassium. L'étude de Wiener et coll. (130) par spectroscopie infrarouge dans les hautes fréquences

montre l'analogie du comportement de ces deux phosphates dans la phase paraélectrique, et conduit à l'hypothèse d'un couplage entre le mode d'effet tunnel collectif des protons et les modes de vibration longitudinaux des groupements PO_4 . L'étude de la diffraction des neutrons (85) par le phosphate diacide d'ammonium deutérié montre que les fluctuations de polarisation se produisent dans le plan (001) alors qu'elles s'effectuent parallèlement à la direction [001] dans le phosphate diacide de potassium (110).

Ces résultats expérimentaux nous permettent d'interpréter les modes de vibration observés dans la phase paraélectrique de la même façon que nous l'avons fait pour les modes actifs de la classe B_2 du phosphate diacide de potassium. La variation avec la température de l'intensité et de la fréquence des modes de basse fréquence $105\text{ (B}_2\text{)}$ et $75\text{cm}^{-1}\text{ (E)}$ (fig. 33, 34, 35) nous font attribuer ces modes de vibration au mode ω_- de la théorie de Kobayashi que nous avons rappelée au chapitre IV, 4. Ces modes résultent du couplage entre le mouvement de translation du complexe $[\text{PO}_4-\text{NH}_4]$ le long des axes, et le mode d'effet tunnel des protons le long des liaisons par pont hydrogène. Nous attribuons les modes de fréquences $200\text{cm}^{-1}\text{ (B}_2\text{)}$ et $175\text{cm}^{-1}\text{ (E)}$ au mode ω_+ . Cette interprétation est aisée pour les modes de vibration de la classe de symétrie B_2 puisque les deux phosphates sont isomorphes et présentent le même spectre de vibration dans cette classe, tout ce que nous avons expliqué pour le phosphate diacide de potassium reste vrai pour le phosphate diacide d'ammonium, le complexe $[\text{PO}_4-\text{NH}_4]$ effectue des vibrations d'antittranslation le long de l'axe $\vec{c}$ (tableau 15) et les vecteurs de base de la représentation irréductible B_2 donnent par combinaison la représentation des modes ω_- et ω_+ (chap. IV, fig. 21a et b). Au contraire, pour les modes de la classe E dont l'activité est observée dans une direction parallèle à l'axe $\vec{a}$, nos résultats sont en contradiction avec les prévisions de la théorie des groupes (tableau 15) qui prévoit l'activité de trois modes de translation et de quatre modes de libration, et avec les résultats obtenus dans l'étude du phosphate diacide de potassium dans la même direction (chap. IV). Cependant les résultats de la diffraction des neutrons (110) qui montrent les fluctuations de polarisation dans le plan (001) permettent cette interprétation. En effet l'origine des forces de Coulomb à long rayon d'action réside dans les fluctuations de polarisation, ce sont ces forces qui s'opposent aux forces interatomiques à court rayon d'action pour rendre le cristal instable à la température de transition, elles donnent naissance au mode mou que nous observons. Mais puisque la transition vers une phase ferroélectrique ne se produit pas, les modes ω_- des classes B_2 et E ne deviennent pas instables, ils disparaissent à 148°K (fig. 33,34) pour donner naissance à un mode de faible intensité qui disparaît pratiquement à basse température (89). La persistance de ces deux modes de vibration dans la phase antiferroélectrique indique que le mouvement collectif des protons par effet tunnel ne cesse pas à la température de transition, mais persiste jusqu'à très basse température à cause de l'asymétrie du double puits de potentiel en-dessous de 148°K .

Nous retrouvons dans l'étude des modes de vibration du phosphate diacide d'ammonium le mode mou observé dans l'étude du phosphate diacide de potassium résultant du couplage d'un mode d'effet tunnel des protons et d'un mode de vibration de réseau.

Les modes de vibration actifs dans la phase antiferroélectrique apparaissent à 148°K (fig. 33, 34), ces modes peuvent s'interpréter comme des modes de réseau plutôt que comme des modes de vibration des liaisons par pont hydrogène. Dans les classes de symétrie B_3 et B_1 la théorie des groupes prévoit l'activité de deux modes de translation et de trois modes de libration (tableau 16). Puisque la déformation de la maille élémentaire, donc la variation de moment dipolaire induit, est plus intense pour les mouvements de translation des ions NH_4^+ et PO_4^{3-} le long des axes que pour les mouvements de libration des ions complexes $H_2PO_4^-$, les modes de translation sont plus intenses que les modes de libration. Cette remarque nous permet d'attribuer les deux modes de haute fréquence des classes B_1 et B_3 aux modes de translation prévus et les deux modes de fréquence 68 et 133 cm^{-1} de la classe B_3 (80°K) aux modes de libration attendus puisque leur intensité est beaucoup plus faible. Cette interprétation est en accord avec l'attribution du mode ω_+ aux fréquences 200 (B_2) et 175 (E) cm^{-1} à la température ordinaire. Le mode ω_+ est avant tout un mode de translation des ions NH_4^+ et PO_4^{3-} , il donne naissance dès le changement de structure à des modes de translation. Les prévisions de la théorie des groupes sont mal vérifiées par les résultats obtenus dans la classe B_1 dans lesquelles nous n'avons observé que les deux modes de translation de haute fréquence provenant du mode ω_+ de la classe B_2 de la structure paraélectrique.

4 – Variation de la transmission d'une lame de phosphate diacide d'ammonium en fonction de la température pour une fréquence déterminée.

L'étude que nous avons réalisée permet de tracer la courbe de variation de la transmission d'une lame de 20 μm de phosphate diacide d'ammonium en fonction de la température de 300 à 80°K pour les fréquences 50, 100 et 150 cm^{-1} situées en dehors des domaines d'absorption pour l'orientation du champ électrique parallèle de l'axe $\vec{c}$ (fig. 37a). Les résultats sont en tous points analogues à ceux que nous avons obtenus et discutés pour les cristaux ferroélectriques que nous avons étudiés (Chap. V, IV, 5).

Dans la phase paraélectrique la transmission décroît régulièrement pour les fréquences 50 et 100 cm^{-1} quand la température varie de 300 à 148°K, elle augmente dans les mêmes conditions pour la fréquence 150 cm^{-1} située au-delà des valeurs prises par la fréquence du mode mou (fig. 37a). A 148°K la transmission subit un brusque changement de pente et devient très grande à partir de 100°K dans la phase antiferroélectrique, la pente de la courbe de variation de la transmission est infinie pour les fréquences 50 et 100 cm^{-1} . C'est dans ce cristal que nous avons observé la variation de pente la plus importante. Nous avons vérifié ce phénomène pour l'orientation du champ électrique perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ pour la fréquence 30 cm^{-1} (fig. 37b), la transmission diminue légèrement dans la phase paraélectrique et dès 148°K elle croît brusquement avec la même pente que pour l'orientation du champ électrique parallèle à l'axe $\vec{c}$. Ces résultats prouvent que le phénomène est tout à fait général et caractéristique des cristaux qui subissent une transition de phase du

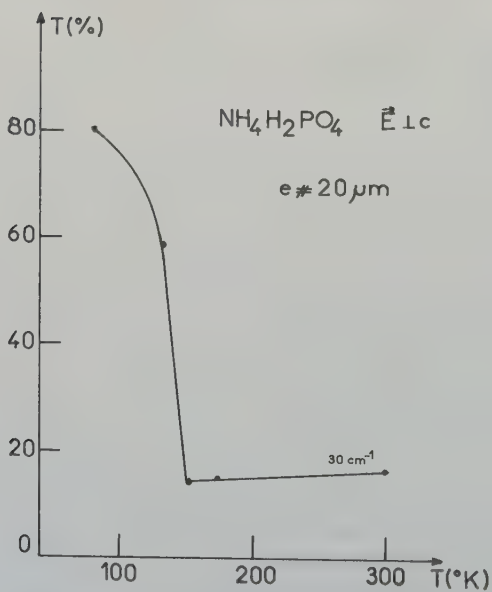
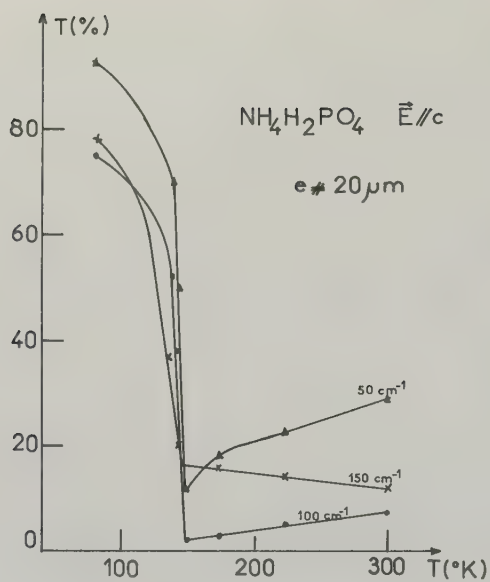


Figure. 37 — Variation de la transmission d'une lame de phosphate diacide d'ammonium en fonction de la température.

a — Le champ électrique est parallèle à la direction [001].

b — Le champ électrique est perpendiculaire à la direction [001].

type ordre-désordre et qu'il apparaît quelle que soit l'orientation du champ électrique.

Nous avons relié ce phénomène à l'ordre que crée la transition de phase et nous vérifions bien ici cette interprétation. L'étude de la structure de la phase antiferroélectrique est difficile, nos résultats montrent que l'ordre semble s'établir plus rapidement dans la transition antiferroélectrique que dans les transitions ferroélectriques que nous avons étudiées.

CHAPITRE VII

NITRATE DE POTASSIUM

L'étude du diagramme de phase du nitrate de potassium réalisée par Bridgman en 1916 (16) a montré que cette substance peut exister à la pression atmosphérique sous trois variétés allotropiques suivant le domaine de température dans lequel elle est placée. Ce n'est que plus récemment, en 1958, que Sawada et coll. (101, 102) ont découvert les propriétés ferroélectriques d'une de ces trois phases.

A la température ordinaire et jusqu'à 126°C la structure du nitrate de potassium est orthorhombique, c'est la phase II. Par chauffage au-delà de 126°C la structure devient rhomboédrique, c'est la phase I. Quand on refroidit le cristal à partir de 200°C la transition inverse de la phase I à la phase II ne se produit pas directement, le cristal devient ferroélectrique dans un intervalle étroit de température, entre 125 et 115°C, c'est la phase III. En continuant à refroidir le cristal à partir de 115°C il prend à nouveau la structure de la phase II.

Une particularité de ce composé est la possibilité d'obtenir d'excellentes courbes d'hystérésis donnant la polarisation en fonction du champ électrique avec des échantillons polycristallins obtenus par fusion du nitrate de potassium en poudre sur un support métallique (103).

I — STRUCTURE.

Les structures des trois phases du nitrate de potassium furent étudiées bien avant la découverte de la ferroélectricité de la phase III (43, 10, 120). Cependant si les structures des phases II et III sont connues avec certitude il subsiste encore quelques doutes quant à celle de la phase I.

1 — Dans la phase II, stable à la température ordinaire et jusqu'à 126°C, le nitrate de potassium cristallise dans le système orthorhombique, le groupe de symétrie déterminé par Edwards (43) est $Pnma (D_{2h}^{16})$. La cellule élémentaire a la structure de l'aragonite, elle contient quatre unités formulaires KNO_3 , ses dimensions sont : $a = 5,43 \text{ \AA}$, $b = 9,17 \text{ \AA}$ et $c = 6,65 \text{ \AA}$ (87). Les éléments de symétrie de cette structure sont trois axes de symétrie d'ordre deux parallèles aux directions $[100]$, $[010]$ et $[001]$, trois plans de symétrie perpendiculaires à ces axes et les centres d'inversion que créent les intersections des axes et des plans.

Dans la phase III, phase ferroélectrique, le nitrate de potassium cristallise dans le système rhomboédrique. Barth (10) a donné la description de la maille élémentaire qui contient une unité formulaire, les dimensions sont : $a = b = c = 4,37 \text{ \AA}$ et $\alpha = 77^\circ$, le groupe de symétrie correspondant est $R3m$

(C_{3v}^5). Dans cette structure un ion nitrate est entouré par huit ions potassium qui forment les sommets d'un rhomboèdre, l'ion nitrate est déplacé d'environ 0,55 Å dans la direction de l'axe trigonal, par rapport au milieu de la distance séparant deux ions potassium. Les éléments de symétrie de cette structure sont un axe d'ordre trois parallèle à la direction [001], le plan de symétrie parallèle au plan (010) et ceux qui s'entendent autour par symétrie ternaire autour de l'axe C_3 .

La structure de la phase I, aux températures supérieures à 126°C, n'est pas déterminée avec certitude. Plusieurs structures possibles ont été proposées, dans cette phase le nitrate de potassium cristallise dans le système rhomboédrique.

Selon Tahvonen (120) la cellule élémentaire contient une unité formulaireire, le groupe d'espace correspondant est $R\bar{3}m$ (D_{3d}^5). Cette détermination repose sur une étude de densité électronique et sur l'hypothèse que l'ion nitrate peut effectuer des librations autour de l'axe trigonal et des oscillations le long de cet axe autour du centre de la cellule. De ce point de vue, la transition de la phase I à III serait du type déplacement puisque le centre d'oscillation de l'ion nitrate se déplace du centre de la cellule élémentaire, position qu'il occupe dans la structure de la phase I, à la position qu'il occupe dans la structure de la phase III (10).

D'autres auteurs, Sawada et coll. (101), Karpov et coll. (69) ont émis l'hypothèse que la structure de la phase I est voisine de celle de la calcite. Le groupe de symétrie est dans ce cas $R\bar{3}c$ (D_{3d}^6), la cellule élémentaire contient deux unités formulaireires KNO_3 .

Shinnaka (105) à partir de l'étude de la diffusion des rayons X par la phase I du nitrate de potassium a proposé une structure de cette phase qui serait constituée par deux sortes de cellules élémentaires les unes positives et les autres négatives, suivant la position de l'ion nitrate qui peut occuper deux positions symétriques le long de l'axe trigonal par rapport au centre de la cellule élémentaire.

Teng (117, 118) par l'étude des modes normaux de vibration actifs en diffusion Raman dans la phase I montre que les résultats expérimentaux vérifient de façon satisfaisante les prévisions théoriques du groupe d'espace C_{3v}^5 .

Ainsi la structure de la phase I serait très voisine de celle de la phase ferroélectrique (phase III). La différence entre les deux structures réside seulement dans la distribution plus ou moins ordonnée des ions nitrates suivant deux positions symétriques par rapport au centre de la cellule élémentaire. Le modèle proposé par Shinnaka (105) est bien adapté pour décrire la structure de la phase I. Dans ces conditions la cellule élémentaire contient une unité formulaireire KNO_3 , le groupe d'espace est $R\bar{3}m$ (C_{3v}^5), les ions nitrates sont déplacés dans le sens positif ou négatif le long de l'axe trigonal par rapport au centre de la cellule élémentaire, ils créent des moments dipolaires antiparallèles. Nous adoptons cette structure pour décrire la phase I.

2 – Disposition des ions dans le cristal.

Les forces qui agissent sur les ions potassium et nitrate NO_3^- pour assurer la cohésion de l'édifice cristallin sont toutes du type ionique. Les ions nitrate sont plans, l'atome d'azote occupe le centre du triangle équilatéral formé par les atomes d'oxygène.

Dans la phase II il y a succession des atomes d'azote le long de l'axe parallèle à la direction $[001]$, alors qu'aucun ion K^+ n'est placé sur cet axe, ils en sont éloignés de $\frac{a}{2}$. Au contraire dans les phases I et III, les ions nitrate et potassium alternent le long de la direction $[001]$. Dans les trois phases le plan des ions nitrate reste perpendiculaire à la direction $[001]$.

II – FERROELECTRICITE.

1 – Propriétés diélectriques.

L'étude des propriétés diélectriques du nitrate de potassium a été réalisée par Sawada et coll (102) puis par Chen et Chernov (30). Dans la phase II le cristal ne présente aucune propriété diélectrique anormale.

L'étude de la variation de la constante diélectrique ϵ_c mesurée le long de l'axe trigonal de 20 à 200°C présente trois discontinuités correspondant aux trois transitions de phase. La constante diélectrique conserve une valeur constante de 20°C à 126°C où elle augmente brusquement. Dans la phase I elle suit une loi de Curie-Weiss avec $C = 5,610^3 \text{°K}$ et $T_0 = 308^\circ\text{K}$. Quand la température diminue, la constante diélectrique subit une brusque variation à 125°C après être passée par un maximum de l'ordre de 60. Cette faible valeur est une caractéristique du nitrate de potassium, elle est due à ce que la température de transition de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique est très différente de la température caractéristique T_0 , ceci entraîne qu'à la transition la différence $T - T_0$ ne tend pas vers zéro comme c'est le cas pour le plus grand nombre des cristaux ferroélectriques. L'étude de Sawada et coll. (102) montre d'autre part que la polarisation spontanée atteint une valeur maximum vers 120°C : $8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Les trois transitions de phase subies par le nitrate de potassium sont toutes du premier ordre, car elles s'accompagnent de l'apparition d'une chaleur latente et d'un changement de volume de la cellule élémentaire (16,30.) Pour la transition II - I, la valeur de la chaleur latente est -1290 Cal/Mole , pour la transition III - I, 560 Cal/Mole et pour la transition I - III, 616 Cal/Mole (16). Par ailleurs l'étude de la diffusion des rayons X montre, comme nous l'avons signalé plus haut, qu'il s'agit certainement d'une transition du type ordre-désordre.

2 — Ferroélectricité et structure.

Les résultats expérimentaux de Chen et Chernov (30) montrent la contraction de l'axe ferroélectrique au passage de la température de transition de la phase I à la phase III et la dispersion diélectrique du type relaxation dans la phase paraélectrique.

L'étude de Tahvonen (120) montre que dans la phase III l'amplitude du déplacement des ions nitrate à 415°K est d'environ 0,4 Å de part et d'autre du centre du rhomboèdre. A partir de cette valeur il est possible de calculer la valeur de la polarisation spontanée P_S , reliée au déplacement δ par la relation $P_S = Nq\delta$. N est le nombre des dipôles par unité de volume, q la charge électronique unité et $\delta = 0,4$ Å. Le calcul donne $P_S = 9,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ valeur en excellent accord avec les résultats expérimentaux de la phase ferroélectrique : 8 et $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (102).

Dans la phase ferroélectrique l'oscillation des ions nitrate est empêchée par l'existence d'un double puits de potentiel le long de l'axe d'ordre trois, dont la barrière est située au centre de la cellule élémentaire. Les ions nitrate sont donc situés d'un côté ou de l'autre du centre du rhomboèdre, créant les dipôles dans la direction de l'axe $\vec{c}$. Ces dipôles peuvent être renversés en faisant passer la barrière de potentiel aux ions nitrate, d'où le renversement de la polarisation spontanée caractéristique des cristaux ferroélectriques.

3 — Préparation de la phase ferroélectrique.

Le nitrate de potassium préparé par évaporation lente d'une solution saturée dans l'eau cristallise dans le système orthorhombique, phase II, il est donc nécessaire de faire subir aux lames que nous avons taillées la transition de la phase I à la phase III pour obtenir la structure ferroélectrique. Cette transition nécessite quelques précautions car elle ne se produit pas aussi spontanément que les transitions de phase ferroélectriques que nous avons étudiées. Pour cette raison nous avons utilisé une méthode analogue à celle qu'a décrite et employée Teng (117). Il est nécessaire de chauffer et de refroidir lentement le cristal particulièrement au voisinage des températures de transition. Nous avons porté la température du cristal jusqu'à 115°C puis lentement jusqu'à 140°C ensuite le cristal a été chauffé jusqu'à 200°C. Le refroidissement a été lent de 200°C à 135°C puis très lent jusqu'à 120°C.

III — ETUDE DES VIBRATIONS DE RESEAU DANS L'INFRAROUGE.

1 — Bibliographie.

L'étude des modes normaux de vibration du nitrate de potassium a précédé de beaucoup la découverte des propriétés ferroélectriques de la phase III. La diffusion Raman fut utilisée par Nedungadi (93) et madame Couture (37), qui ont étudié les modes de vibration de la phase II, puis par Chisler (31) qui étudia les phases II et I. Récemment Teng (117) dans un travail exhaustif étudia

les transitions de phase du nitrate de potassium en déterminant les fréquences des modes normaux de vibration par diffusion Raman dans le domaine des hautes et des basses fréquences.

Les études par transmission et réflexion infrarouge sont plus récentes. Yanagi (135), Karpov et coll. (69) et Grynwald (95) ont étudié la transmission des trois phases du nitrate de potassium dans les hautes fréquences. Ce domaine ne permet d'étudier que les modes de vibration internes des ions NO_3^- qui se sont montrés insensibles aux changements de phase. La réflexion infrarouge a été utilisée par Grynwald (cité par Teng 117), Chen et Chernov (30) et Hill et Mohan (63) dans le domaine des basses fréquences.

2 — Résultats expérimentaux.

Nous avons étudié les modes normaux de vibration actifs en absorption infrarouge par spectroscopie à réseau, en lumière polarisée de 12 à 250cm^{-1} dans les trois phases.

Les lames étudiées, d'une épaisseur d'environ $30\text{ }\mu\text{m}$, ont été taillées dans un monocristal que nous avons préparé par évaporation lente à température constante d'une solution saturée dans l'eau. Le cristal obtenu est pseudo-hexagonal, il est aisé de repérer la direction de l'axe $\vec{c}$ parallèle à la direction [001]. Nous avons taillé une première lame contenant cette direction et une seconde qui lui est perpendiculaire. Dans cette dernière lame nous avons repéré les directions des deux axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ de la phase II au microscope polarisant, la distinction de ces deux directions a été faite par la comparaison des résultats de l'étude des modes de vibration avec ceux de la littérature (117, 118).

Nous avons mesuré la transmission de ces lames, pour la première le champ électrique de l'onde incidente est parallèle à l'axe $\vec{c}$ (fig. 38) à six températures comprises entre 80 et 423°K . La transmission de la seconde lame est représentée sur les figures 39 et 40, nous l'avons mesurée à 300 et 80°K , le champ électrique étant parallèle à l'axe $\vec{a}$ (fig. 40) et à l'axe $\vec{b}$ (fig. 39) directions distinctes dans la phase II mais équivalentes dans les phases II et I. La figure 39 représente la transmission de cette lame, le champ électrique étant parallèle à l'axe $\vec{b}$ de la phase II à 423 et 393°K . Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 17, nous donnons les fréquences des modes normaux de vibration actifs dans les trois phases, la polarisation des modes est indiquée par rapport aux trois axes $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ de la phase II. L'axe $\vec{c}$ est commun aux trois phases, il est toujours perpendiculaire au plan des ions nitrate. Dans la phase II c'est la première bissectrice des axes optiques, dans les phases III et I c'est l'axe optique.

Ces résultats montrent que le spectre de basse fréquence du nitrate de potassium présente peu de vibrations de réseau actives en absorption infrarouge. Un seul mode de vibration intense est observé dans chacune des trois orientations des trois phases, et deux modes de vibration de faible intensité polarisés suivant les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ (fig. 39, 40). La transition de la phase I à la phase III ne fait pas se déplacer de façon importante aucune des fréquences observées, ni apparaître une variation de transmission à la température de transition comme nous l'avons observé dans d'autres cristaux ferroélectriques que nous avons étudiés.

Phase	II			I	III
T°K	80	300	373	423	393
$\begin{array}{c} \rightarrow \quad \rightarrow \\ E//c \end{array}$	157,5 132	125	120		
$\begin{array}{c} \rightarrow \quad \rightarrow \\ E//b \end{array}$	162 130 85 63	155 77 57		138 63	140 74 57
$\begin{array}{c} \rightarrow \quad \rightarrow \\ E//a \end{array}$	170 130 85 63	160 77 57			

Tableau 17 — Fréquences des modes de vibration actifs dans le nitrate de potassium (en cm^{-1}).

3 — Dénombrement des modes normaux de vibration.

Dans la phase II la cellule primitive contient quatre unités formulaires il y a $3Zn - 3 = 57$ modes possibles, dans les phases I et III il y a une unité formulaire donc $3Zn - 3 = 12$ modes normaux. L'analyse complète de ces modes a été réalisée par Teng (117). Après le dénombrement des modes dans chaque phase il a donné la description du mouvement des ions dans chaque représentation irréductible.

Pour répartir les modes normaux de vibration suivant la classification adoptée dans l'annexe I, nous pouvons séparer les ions en ions simples K^+ et en ions complexes NO_3^- .

Pour la phase II : il y a $n = 4.2 = 8$ ions par cellule primitive, $m = 4.1 = 4$ ions complexes par cellule primitive et $l = 4.3 = 12$ atomes formant les ions complexes de cette cellule.

d'où $3(l - m) = 3(12 - 4) = 24$ modes covalents
 $3.m = 3.4 = 12$ modes de libration
 $3n - 3 = 3.8 - 3 = 21$ modes ioniques

Pour les phases I et III nous avons $n = 1.2 = 2$, $m = 1.1 = 1$ et $l = 1.3$.
d'où $3(l - m) = 3(3 - 1) = 6$ modes covalents
 $3m = 3.1 = 3$ modes de libration
 $3n - 3 = 6 - 3 = 3$ modes ioniques

La connaissance des éléments de symétrie et des sites des atomes ainsi que celle des tableaux de caractères des groupes finis D_{2h} et C_{3v} permettent de calculer les tables de caractères du nitrate de potassium (tableaux 18 et 19), qui classent les modes normaux de vibration du réseau et prévoient leur activité en absorption infrarouge et en diffusion Raman.

D _{2h}	E	C _z	C _y	C _x	I	σ_z	σ_y	σ_x	T	T'	R'	IR	R
Ag	1	1	1	1	1	1	1	1	0	4	1	I	A
Au	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	0	2	2	I	I
B _{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	0	4	1	I	A
B _{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	2	Ma	I
B _{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	0	2	2	I	A
B _{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	3	1	Mc	I
B _{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	0	2	2	I	A
B _{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	3	1	Mb	I

Tableau 18 – Phase II D_{2h}^{16}

C _{3v}	E	2 C ₃	3 σ_v	T	T'	R'	IR	R
A ₁	1	1	1	1	1	0	Mc	A
A ₂	1	1	-1	0	0	1	I	I
E	2	-1	0	1	1	1	M(xy)	A

Tableau 19 – Phases I et III C_{3v}^5

Table des caractères du nitrate de potassium.

Dans la phase II les modes actifs en absorption infrarouge se répartissent en trois classes de vibration, sept modes de translation et quatre de libration sont prévus. Dans les phases III et I les modes actifs se répartissent en deux classes de vibration dont l’une est doublement dégénérée, deux modes de translation et un de libration sont prévus dans chacune de ces deux phases.

La représentation des modes ioniques et de libration est analogue à celle que nous avons décrite pour le phosphate diacide de potassium (Chap. IV, III, 4). Les modes ioniques décrivent le mouvement relatif des ions K^+ et NO_3^- considérés comme des unités rigides. Les directions suivant lesquelles s’effectuent le mouvement des ions sont les directions des axes cristallographiques. Les modes de libration sont dûs aux mouvements de pivotement des ions nitrate autour de leurs axes d’inertie.

Le tableau 20 indique la correspondance des classes de vibration actives en absorption infrarouge dans les trois phases :

Composante du Moment dipolaire	Phase I	Phase III	Phase II
$\vec{E} // \vec{c}$	A_1	A_1	B_{1u}
$\vec{E} // \vec{a}$	E	E	B_{2u}
$\vec{E} // \vec{b}$	E	E	B_{3u}

Tableau 20

IV – DISCUSSION.

Les résultats expérimentaux ne montrent pas de changement important dans les spectres de vibration du nitrate de potassium au voisinage des différentes transitions qu'il subit. La fréquence des modes actifs est peu sensible à la variation de la température et nous n'avons pas observé l'existence d'un mode mou, responsable de la transition ferroélectrique, parmi les vibrations de réseau.

1 – Vibration de réseau dans les trois phases.

Le dénombrement des modes de réseau (tableaux 18 et 19) prévoit une variation importante du nombre des modes de vibration due à la modification de la géométrie de la cellule élémentaire au passage de la phase II à la phase I. Nos résultats vérifient partiellement les prévisions de la théorie des groupes appliquée aux structures déterminées pour chacune des trois phases. Dans la phase II à 300°K, nous observons l'activité d'un seul mode de vibration sur les quatre prévus dans la classe B_{1u} et de trois modes dans les classes B_{2u} et B_{3u} alors que sont attendus trois et cinq modes respectivement (tableau 18).

Dans la phase I, la théorie des groupes prévoit l'activité d'un mode de vibration dans la classe de symétrie A_1 , dans laquelle nous n'en observons pas, et deux modes dans la classe E dans laquelle nous en observons deux.

Dans la phase III, qui est la phase ferroélectrique, nous n'observons pas de vibration appartenant à la classe de symétrie A_1 alors que l'activité d'un mode de vibration est attendue, mais nous en observons trois dans la classe E alors que deux seulement sont prévus.

L'analogie des spectres de vibration du réseau dans les phases I et III confirme l'hypothèse de Teng (117) concernant la structure de la phase I, nos résultats montrent que la structure de la phase I est voisine de celle de la phase ferroélectrique et qu'elle peut être décrite par le groupe d'espace C_{3v}^5 .

Afin d'interpréter les résultats expérimentaux il est nécessaire d'établir la corrélation des modes de vibration de réseau entre les différentes phases. Partant

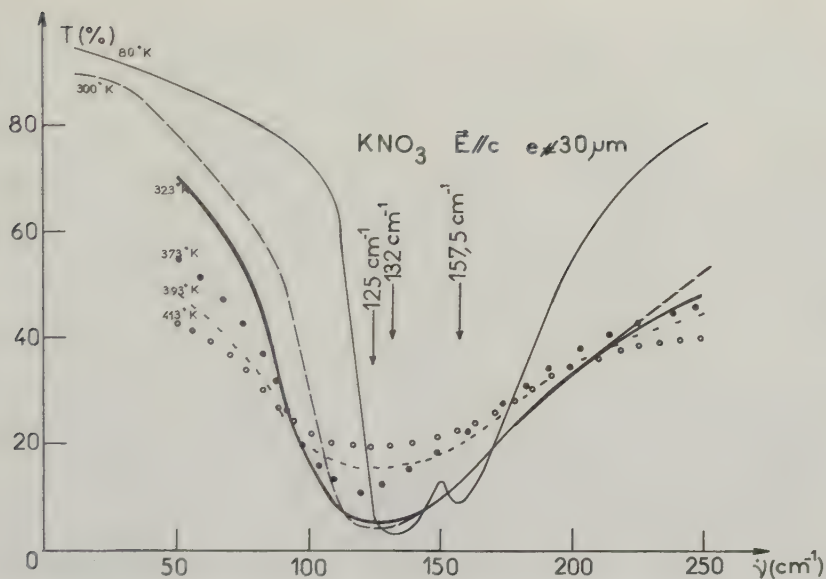


Figure. 38 — Transmission d'une lame de nitrate de potassium, le champ électrique est parallèle à la direction [001].

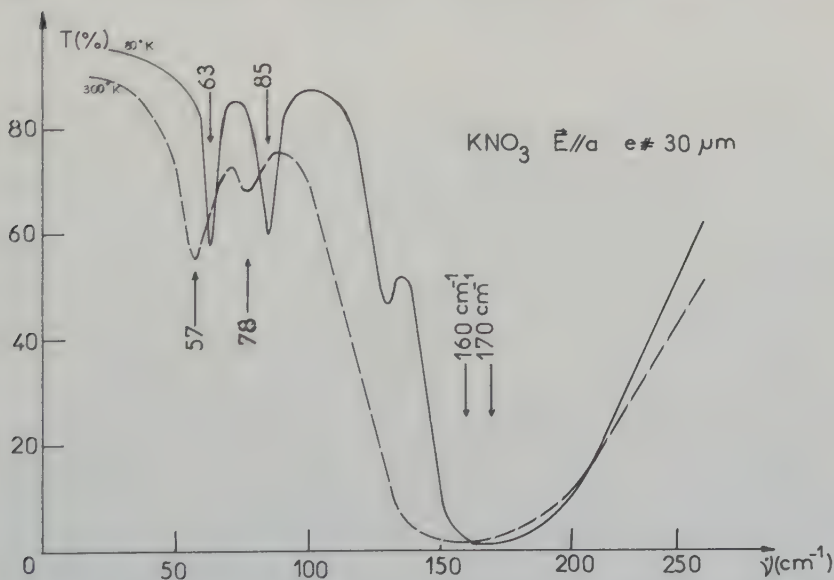


Figure. 39 — Transmission d'une lame de nitrate de potassium, le champ électrique est parallèle à la direction [100] de la structure de la phase II.

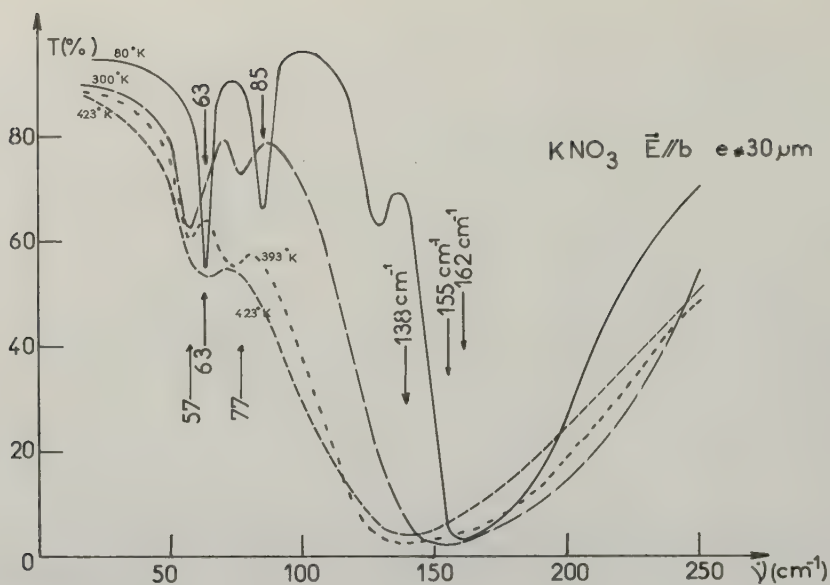


Figure. 40 — Transmission d'une lame de nitrate de potassium, le champ électrique est parallèle à la direction [010] de la structure de la phase II.

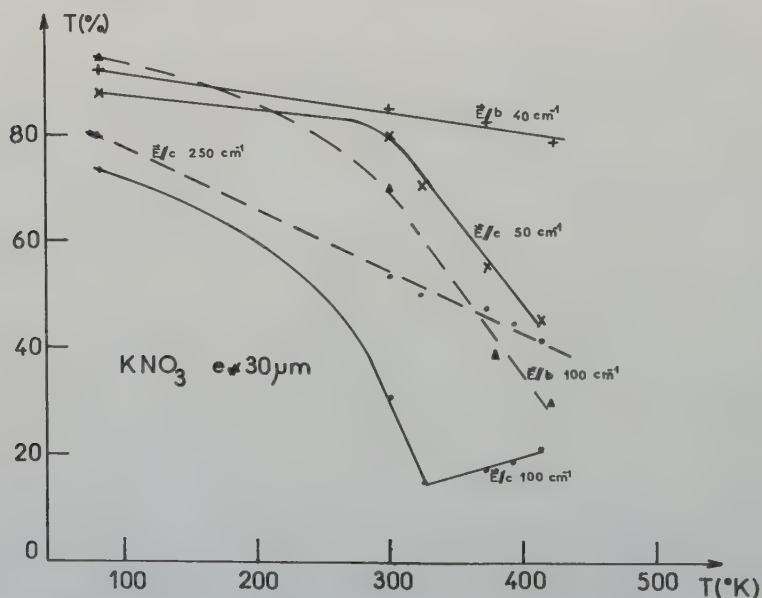


Figure. 41 — Variation de la transmission d'une lame de nitrate de potassium en fonction de la température.

de la phase ferroélectrique dont la structure est la plus simple, dans laquelle il détermine le mouvement des ions dans les trois modes normaux prévus par la théorie des groupes, Teng (117) donne la transformation de ces modes dans la phase II.

La théorie des groupes prévoit l'activité de deux modes ioniques du type translation et d'un mode de libration des ions nitrate dans la phase ferroélectrique. Le mode ionique appelé E, appartenant à la classe de symétrie A_1 est représenté par le mouvement d'antitranslation des ions K^+ et NO_3^- le long de l'axe $\vec{c}$. Dans la classe de symétrie E, doublement dégénérée, le mode ionique F est représenté par le mouvement d'antitranslation de ces ions le long de l'axe $\vec{a}$ ou de l'axe $\vec{b}$, et le mode de libration G par la libration des ions nitrate autour d'un axe perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$. (117).

L'étude de la corrélation des modes entre la phase III et la phase II montre que le mode E donne naissance dans la phase II à un mode ionique actif dans les classes de symétrie B_{1u} et B_{3u} , le mode F à un mode dans chacune des trois classes B_{1u} , B_{2u} et B_{3u} , de même le mode de libration G donne naissance dans la phase III à un mode actif dans chaque classe B_{1u} , B_{2u} et B_{3u} , (117).

a) Modes de vibration actifs dans la phase II.

La structure du cristal que nous avons préparé est celle de la phase II, stable à la température ordinaire, aussi avons-nous commencé l'étude des modes de vibration du nitrate de potassium par l'étude de cette phase à la température ordinaire et à celle de l'azote liquide.

A la température ordinaire nous observons un seul mode de vibration polarisé suivant l'axe $\vec{c}$, de forte intensité, dont la fréquence est 132cm^{-1} appartenant à la classe de symétrie B_{1u} (fig. 38 tableau 17) et trois modes de vibration polarisés suivant chaque axe $\vec{a}$ et $\vec{b}$ (B_{2u} et B_{3u}) (fig. 39, 40 et Tabl.17). Dans cette phase, la dégénérescence est levée car les directions $\vec{a}$ et $\vec{b}$ sont distinctes alors qu'elles sont identiques dans les phases I et III. Parmi les trois modes de vibration appartenant aux classes B_{2u} et B_{3u} , nous distinguons deux modes de basse fréquence de faible intensité, dont la fréquence est la même dans les deux classes : 57 et 77cm^{-1} , et un mode de vibration de fréquence 160cm^{-1} (B_{2u}) et 155cm^{-1} (B_{3u}) de forte intensité analogue à celle du mode de vibration de la classe B_{1u} .

A la température de l'azote liquide (fig. 38, 39, 40 Tabl. 17), le mode de la classe B_{1u} donne naissance à deux vibrations de fréquence : 132 et $157,5\text{cm}^{-1}$ et ceux des classes B_{2u} et B_{3u} à un mode de fréquence 170 et 162cm^{-1} respectivement, il apparaît dans ces deux classes un mode de faible intensité de fréquence 130cm^{-1} qui provient d'une composante du mode très intense de fréquence 132cm^{-1} actif dans la classe B_{1u} dû à une légère erreur dans la taille de la lame perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$.

Nous avons étudié l'influence de la transition de la phase II à la phase I sur le mode de vibration polarisé suivant l'axe $\vec{c}$ en mesurant la transmission de 50 à 250cm^{-1} à cinq températures de 300 à 493°K . Nous observons un affaiblissement considérable de l'intensité du mode de fréquence 125cm^{-1} à 300°K

dès 393°K (fig.38). Ce mode de vibration ne disparaît pas complètement dans la phase I, mais son intensité est très affaiblie, la valeur du coefficient d'absorption $K(\text{cm}^{-1})$ passe de 1500 à 500 cm^{-1} , la transmission générale diminue beaucoup : la valeur du coefficient d'absorption à 50 cm^{-1} passe de 75 à 300 cm^{-1} lorsque la température varie de 300 à 413°K. Le coefficient d'absorption ne s'annule donc pas, alors que des mesures par diffusion Raman ont montré la disparition des modes de vibration actifs dans la phase II à 403°K (70). Nous observons au contraire que les modes de vibration actifs dans les classes B_{2u} et B_{3u} sont encore actifs dans les phases I et II (fig. 39, 40) avec une intensité voisine de celle qu'ils ont à 300°K.

b) Modes de vibration actifs dans les phases I et II.

L'analogie des spectres de vibration du nitrate de potassium dans les phases I et II (fig.39) nous conduit à admettre le groupe de symétrie C_{3v}^5 proposé par Teng (117) pour rendre compte de la structure de la phase I. Dans les phases I et III les directions [100] et [010] sont identiques, les modes de vibration polarisés suivant l'une de ces deux directions sont doublement dégénérés et ont la même fréquence. Dans la phase I à 423°K nous observons un mode de faible intensité de fréquence 63 cm^{-1} et un mode très intense de fréquence 140 cm^{-1} appartenant à la classe de symétrie E (fig.39) et dans la classe A_1 nous n'observons aucun modes de vibration (fig.38). Dans la phase III ferroélectrique, nous observons le mode intense à la fréquence 138 cm^{-1} et deux modes de faible intensité de fréquence 57 et 74 cm^{-1} (fig.39 Tabl.17).

2 – Nature des modes de vibration actifs dans les trois phases.

Les résultats que nous avons obtenus s'interprètent à l'aide de la corrélation des modes entre la phase III et la phase II.

Nous n'avons pas observé le mode ionique E résultant du mouvement d'antittranslation des ions NO_3^- et K^+ le long de l'axe $\vec{c}$. Dans les phases I et III aucun mode de vibration n'est actif dans la classe A_1 et d'autre part il n'y a qu'un seul mode de vibration actif dans la classe de symétrie B_{1u} de la phase III (tableau 17) dont l'intensité diminue au passage de la température de transition de la phase II à la phase III, alors que la théorie des groupes prévoit l'activité de deux modes de vibration dans cette classe. L'inactivité du mode E en absorption infrarouge dans la phase III est peut-être due aux propriétés ferroélectriques de cette phase qui entraînent pour ce mode transversal optique appartenant à la classe de symétrie A_1 une fréquence très faible au centre de la zone de Brillouin.

Le mode de vibration intense observé dans la classe de symétrie E dans les phases I et III, peut être interprété comme étant le second mode ionique F dont l'activité est prévue. Ce mode résulte du mouvement d'antittranslation des ions K^+ et NO_3^- dans une direction parallèle à l'axe $\vec{a}$ ou à l'axe $\vec{b}$, l'étude de la corrélation des modes montre que le mode F donne naissance à un mode de vibration dans chacune des trois classes de symétrie actives en absorption

infrarouge de la phase II. Nos résultats (fig. 39,40 Tabl.17) montrent l'activité de ces modes dans les trois classes de symétrie de la phase II et confirment l'attribution que nous proposons. Les résultats et l'attribution sont en accord avec les résultats obtenus par réflexion infrarouge cités par Teng (117).

Le mode de libration G résultant des mouvements de libration des ions nitrate autour d'un axe perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ dont l'activité est prévue dans les phases I et III peut être attribué aux deux vibrations de fréquence : 57 et 74cm^{-1} (phase III) dont l'intensité est faible. Les mouvements de libration des ions nitrate autour d'un axe perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ n'induisent qu'une faible variation du moment dipolaire de la cellule élémentaire, et le mode de vibration correspondant est de faible intensité. Le dédoublement du mode G peut être expliqué par l'existence de deux axes autour desquels peuvent s'effectuer les librations des ions nitrate.

Dans la phase I nous n'observons qu'une seule vibration pour le mode G la valeur de sa fréquence : 63cm^{-1} est intermédiaire à celles des deux composantes du mode G dans la phase III. Le désordre de la phase I explique ces résultats. En effet la différence entre les deux phases est que la phase I est désordonnée alors que la phase III est ordonnée, car dans cette phase l'ion nitrate occupe une seule position le long de l'axe $\vec{c}$, alors que dans la phase I l'ion nitrate peut occuper deux positions symétriques par rapport au centre du rhomboèdre et son orientation dans le plan (001) n'est pas constante, le désordre des ions nitrate dans ce plan augmente rapidement à partir de 130°C .

L'étude de la corrélation du mode G montre qu'il donne naissance à un mode de vibration actif dans chacune des trois classes de symétrie de la phase II, mais nous n'avons observé l'activité d'un tel mode que dans les classes B_{2u} et B_{3u} à 300°K et à 80°K (tableau 17 fig. 39, 40), c'est une doublet dont les fréquences sont identiques dans les deux classes de symétrie aux deux températures : 57, 77cm^{-1} à 300°K et 63, 85cm^{-1} à 80°K .

Les autres modes ioniques et les autres modes de libration prévus par la théorie des groupes dans la phase II (tableau 18) ne sont pas observés ni à la température ordinaire ni à celle de l'azote liquide.

3 — Nature des transitions de phase du nitrate de potassium.

Nos résultats n'apportent que peu de renseignements nouveaux sur la nature des transitions de phase subies par le nitrate de potassium car la seule transition que nous avons bien observée est celle qui transforme la structure orthorhombique en structure rhomboédrique. Cette transition s'accompagne d'une modification profonde de la structure du cristal, le groupe de symétrie D_{2h}^5 devient C_{3v}^5 . La valeur de la fréquence du mode F, dont nous observons l'activité dans la classe de symétrie B_{1u} de la phase II (fig.39) décroît légèrement avec l'augmentation de la température, elle est reliée à la modification des distances $\text{NO}_3^- - \text{NO}_3^-$ et $\text{NO}_3^- - \text{K}^+$ qui résulte des déplacements latéraux de ces ions dans une direction perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ pour créer le changement de structure.

L'expérience n'a pas fait observer un changement important des spectres de vibration à la transition de la phase I à la phase III (fig.39) en refroidissant le cristal, c'est sur ce résultat que nous nous appuyons pour affirmer que les symétries des deux structures associées aux deux phases sont très voisines l'une de l'autre et nous vérifions ainsi que le groupe d'espace associé à la structure de la phase I est C_{3v}^5 ainsi que l'a proposé Teng (117).

L'effet de la température sur la transmission d'une lame de nitrate de potassium est différent de celui que nous avons observé dans l'étude des autres cristaux ferroélectriques. Quand la température augmente la transmission diminue régulièrement (fig.41) et nous n'observons pas de changement de pente aux points de transition comme nous l'avons observé dans tous les autres cristaux ferroélectriques étudiés.

La figure 41 représente la variation de la transmission d'une lame de nitrate de potassium en fonction de la température pour deux orientations du champ électrique. En dehors des absorptions intenses situées à 125 et 155 cm^{-1} la transmission varie linéairement avec la température, par exemple pour 40 $\text{cm}^{-1} \vec{E} // b$ et 250 $\text{cm}^{-1} \vec{E} // c$, alors qu'elle subit une brusque variation pour les fréquences 50 $\text{cm}^{-1} \vec{E} // c$ et 100 $\text{cm}^{-1} \vec{E} // b$. Nous avons tracé la courbe correspondant à la fréquence 100 cm^{-1} pour $\vec{E} // c$ et nous observons qu'à partir de 330°K la transmission croît, ceci correspond à l'affaiblissement de l'intensité du mode de fréquence 125 cm^{-1} à 300°K quand la température augmente.

Nous n'avons pas observé de mode de vibration ayant un comportement analogue à celui du mode mou. Dans sa thèse Teng (117) montre cependant que les résultats obtenus par diffusion Raman ne sont pas incompatibles avec la théorie de Cochran, mais que l'effet de la température sur la fréquence du mode E est très faible dans le cas du nitrate de potassium. Les résultats obtenus par Chen et Chernov (30) au contraire montrent que la dispersion diélectrique du type relaxation de Debye est observée dans la région des microondes. Les modes de vibration actifs en absorption infrarouge ne contribuent ni à la relaxation diélectrique de la phase I ni à la valeur de la constante diélectrique statique.

CONCLUSION.

Dans le but d'établir une relation entre la transition de phase et la dynamique du réseau nous avons entrepris une étude détaillée des modes normaux de vibration de réseau de quelques cristaux subissant une transition de phase ferroélectrique du type ordre-désordre. Nous avons étudié le comportement des modes normaux de vibration en fonction de la température, par spectroscopie infrarouge, dans les basses fréquences, à l'aide d'un dispositif que nous avons mis au point. L'application des résultats de la théorie des groupes nous a permis de calculer le nombre des modes actifs en diffusion Raman et en absorption infrarouge dans chacune des deux phases des cristaux étudiés, et de donner une interprétation des modes normaux de vibration observés par absorption infrarouge.

Trois caractéristiques fondamentales du comportement des cristaux ferroélectriques peuvent être dégagées des résultats que nous venons d'exposer : d'une part notre étude montre l'importante modification des spectres de vibration due à la transition de phase ainsi que le prévoit la théorie des groupes, d'autre part nous avons observé l'activité du mode mou dans les cristaux du type du phosphate diacide de potassium, et enfin nous avons mis en évidence la variation caractéristique de la transmission des cristaux ferroélectriques en fonction de la température pour une fréquence donnée.

Nous avons observé une modification importante du spectre de vibration de chacun des cristaux étudiés au passage de la température de transition. Cette modification est prévue par la théorie des groupes puisque la transition de phase ferroélectrique s'accompagne d'une variation du groupe de symétrie auquel appartient le cristal. Les résultats expérimentaux comparés aux prévisions théoriques du calcul du nombre de modes de vibration actifs dans chaque phase, permettent de vérifier et de confirmer dans tous les cas étudiés le groupe de symétrie attribué à la structure du cristal de part et d'autre de la transition de phase. D'autre part, notre étude montre que c'est à la température de transition que se produisent les changements dans le spectre de vibration, donc que ces modifications sont bien reliées à la transition de phase. De ce point de vue l'étude la plus intéressante est celle du cristal de thiourée pour lequel nous avons étudié la variation de la fréquence de tous les modes normaux de vibration de basse fréquence en fonction de la température (fig.12) et montré l'apparition des modes nouveaux à deux températures différentes, correspondant aux modifications de la structure du réseau cristallin. Dans l'étude des cristaux du type du phosphate diacide de potassium (chap.IV et V) nous avons observé une modification analogue du spectre de vibration, mais des conditions expérimentales plus difficiles que celles rencontrées dans l'étude de la thiourée ne nous ont pas permis d'étudier avec précision le déplacement de la fréquence de chaque mode normal de vibration en fonction de la température.

Parmi les cristaux ferroélectriques que nous avons étudiés, nous n'avons observé l'activité du mode mou que dans le cas des cristaux du type du phosphate diacide de potassium qui subissent une transition de phase ferroélectrique : phosphate diacide de potassium et de rubidium (Chap. IV et V), cependant dans le cas du phosphate diacide d'ammonium qui subit une transition de phase antiferroélectrique, nous avons observé "l'adoucissement" de la fréquence de deux modes de vibration et leur disparition à la température de transition (Chap.VI). Ces résultats importants vérifient plusieurs théories récentes (33, 34, 73) qui expliquent la transition de phase en termes de dynamique du réseau. Ils font également apparaître la relation entre les vibrations du réseau et la transition de phase ferroélectrique, car c'est le mode mou dont la fréquence tend vers zéro à la température de transition qui est responsable de la transition de phase puisqu'il rend le cristal instable et implique le changement de structure pour éviter l'instabilité. Dans les cristaux de phosphate diacide de potassium et de rubidium le mode mou résulte du couplage de deux modes particuliers (Chap. IV), le mode d'effet tunnel des protons le long des liaisons par pont hydrogène et un mode de vibration du réseau du type translation des ions positifs et négatifs, ainsi que le prévoit la théorie de Kobayashi (73). La transition de phase subie par la thiourée ne peut pas être reliée à une instabilité du réseau pour un mode particulier puisque nous n'avons pas observé l'activité d'un mode mou (Chap.III). Les résultats que nous avons obtenus dans cette étude ne permettent pas d'interpréter la transition de phase de la thiourée en termes de dynamique du réseau comme nous l'avons fait pour celle des phosphates tétraonaux.

Un point commun à tous les cristaux que nous avons étudiés, est l'existence d'un point anguleux situé au voisinage de la température de Curie dans la courbe donnant la variation de la transmission en fonction de la température pour une fréquence donnée située en dehors des domaines d'absorption. Les résultats que nous avons décrit aux chapitres III, IV, VI et analysés au chapitre V, montrent que ce phénomène caractérise la transition de phase du type ordre-désordre subie par les cristaux ferroélectriques, en effet nous avons observé que la pente de la courbe de la transmission en fonction de la température est différente de part et d'autre de la température de transition, dans la phase désordonnée elle est faible alors que dans la phase ordonnée elle est très grande, sa valeur pourrait caractériser la rapidité avec laquelle l'ordre s'établit dans la phase ferroélectrique. Nous avons relié les valeurs différentes de la pente de part et d'autre de la transition de phase aux différents mécanismes d'absorption des cristaux : absorption induite par un phonon dans la phase désordonnée et processus de différence à deux phonons dans la phase ordonnée (Chap. V).

Nos résultats montrent l'intérêt que présente l'étude des modes normaux de vibration par spectroscopie infrarouge dans les basses fréquences en fonction de la température pour l'étude de la transition de phase des cristaux ferroélectriques. Ils font apparaître que les modes normaux de vibration du réseau sont très sensibles au changement de structure. Cette étude confirme d'autre part l'hypothèse de la séparation des modes de vibration en vibrations internes de hautes fréquences et vibrations externes ou modes de réseau de basse

fréquence (13) (annexe I). Notre étude montre également que le dénombrement des modes de vibration du réseau par la théorie des groupes est d'un grand intérêt pour l'interprétation des résultats des spectres de vibration des cristaux moléculaires et ioniques, cependant dans ce dernier cas il est difficile d'attribuer avec certitude les mouvements du type translation et du type libration aux modes de vibration observés par absorption infrarouge, alors que cette attribution est aisée pour les cristaux moléculaires.

ANNEXE I.

DETERMINATION DES MODES NORMAUX DE VIBRATION PAR LA THEORIE DES GROUPES.

L'absorption des radiations infrarouges permet d'observer les modes normaux de vibration de grandes longueurs d'onde, c'est-à-dire de vecteur d'onde nul ($\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{u} \neq 0$), correspondant aux phonons situés au centre de la zone de Brillouin. L'interaction entre ces modes de vibration et les radiations infrarouges est possible si le mode de vibration crée dans le cristal induit une variation transversale du moment dipolaire, et d'autre part si la fréquence du mode de vibration est égale à celle de l'onde incidente.

Considérons un réseau cristallin infini dont chaque maille élémentaire contient N atomes, la position d'équilibre de l'atome k de la i ème maille est repérée par le vecteur $\vec{x}_{ki} = \vec{x}_k + \vec{x}_i$. Les atomes effectuent des petites oscillations autour de leur position d'équilibre dans les vibrations que nous étudions. Soit $\vec{u}_{ki}$ le vecteur représentant les déplacements de l'atome k de i ème maille à partir de sa position d'équilibre.

L'énergie totale du système d'atomes qui effectue des petites oscillations est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle du réseau cristallin. L'énergie cinétique s'écrit sous la forme :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k,i} m_k \dot{u}_{ki}^2$$

où m_k est la masse de l'atome k . L'énergie potentielle est de la forme :

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k,i \\ k',i'}} U_{ki} \ u_{ki} \cdot u_{k'i'}$$

où U_0 est l'énergie potentielle du cristal quand tous les atomes sont à leur position d'équilibre. Dans l'hypothèse de l'approximation harmonique, on montre que U_{ki} n'est fonction que de la distance qui sépare les deux mailles i et i'

, ceci résulte de la périodicité du réseau cristallin.

L'énergie totale de vibration du cristal s'écrit :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{k,i} m_k \dot{u}_{ki}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ki \\ k'i'}} U_{ki} \ u_{ki} \cdot u_{k'i'} \quad [1]$$

La résolution des équations du mouvement conduit à la détermination des fréquences de vibration du réseau, ces fréquences sont les valeurs propres de la matrice dynamique.

Une transposition linéaire convenable des vecteurs $\vec{u}_{ki}$ permet de choisir les coordonnées de vibration de telle façon que les deux formes quadratiques de l'équation [1] se réduisent à une somme de carrés. Après normalisation de ces coordonnées pour que tous les coefficients de l'énergie cinétique soient égaux à l'unité, l'énergie totale de vibration du cristal devient : (1)

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \dot{Q}_{i,k}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,k} \omega_{ik}^2 Q_{i,k}^2 \quad [2]$$

les coordonnées Q_{ik} sont les coordonnées normales, les ω_{ik} sont les fréquences de vibration indépendantes qui leur correspondent.

Dans le cas où le vecteur d'onde est nul, $\vec{k} = 0$, ce qui correspond à l'absorption infrarouge, il existe trois fréquences nulles qui correspondent aux trois translations du réseau suivant les directions d'un repère orthonormé et $3N - 3$ valeurs finies qui sont les fréquences de vibration du cristal. Les courbes qui représentent la variation de la fréquence $\omega_{i,k}$ en fonction du vecteur d'onde sont appelées courbes de dispersion. Celles qui passent par l'origine pour $k = 0$ sont les branches acoustiques, elles sont au nombre de trois. Dans les $3N - 3$ autres branches la fréquence $\omega_{i,k}$ a une valeur finie à l'origine, ce sont les branches optiques.

L'expression [2] de l'énergie de vibration du cristal doit être invariante dans les transformations de symétrie. Puisque dans toute transformation du groupe de symétrie ponctuel du cristal, les coordonnées normales se transforment linéairement entre elles, la somme des carrés est invariante. Les coordonnées normales de chaque fréquence propre de vibration du cristal forment une représentation irréductible de son groupe de symétrie. Cette propriété permet de classer les vibrations propres du cristal par l'application de la théorie des groupes sans avoir à déterminer les coordonnées normales.

I – MODES NORMAUX DE VIBRATION D'UN CRISTAL.

Considérons un cristal dont la maille élémentaire contient N atomes, ce cristal est constitué par la répétition parallèlement à elle-même de la cellule élémentaire suivant les trois axes qui servent à la définir. Les N atomes se divisent en ions simples ou complexes dans le cas le plus général, les forces qui agissent entre ces ions sont plus faibles que celles qui agissent entre les atomes formant les ions complexes. Ces différents ions constituent Z groupements identiques de n atomes chacun, ce sont les molécules ou les unités formulaires. Un cristal contenant $N = Z \cdot n$ atomes par cellule primitive possède $3N$ vibrations possibles desquelles il faut retrancher les trois vibrations acoustiques, il n'y a donc que $3N - 3$ modes de vibration optique.

Il est possible de représenter ces vibrations par un ensemble de $3N$ fonctions formant une base orthonormée, telle qu'à chacune ou à plusieurs de ces fonctions, s'il y a dégénérescence, corresponde une fréquence de vibration du cristal. Ce sont les modes normaux de vibration du cristal. Mathématiquement

ces fonctions et ces fréquences correspondent respectivement aux vecteurs et valeurs propres de la matrice dynamique du réseau.

Bhagavantam (13) a proposé de classer les modes de vibration en deux catégories : les modes de réseau ou modes externes de basse énergie qui correspondent aux mouvements relatifs d'ensembles d'atomes supposés rigides, et les modes internes de haute énergie qui font intervenir la déformation des ions complexes ou des molécules. L'étude des vibrations des cristaux moléculaires réalisée par Wyncke (134) montre dans ce cas l'accord entre cette hypothèse et l'expérience. Reprenant l'hypothèse de Bhagavantam nous pouvons classer les modes normaux de vibration en trois catégories ainsi que l'a fait Teng (117).

— **Les modes ioniques.**

Ces modes décrivent les mouvements relatifs entre les ions de signes opposés, dans ces mouvements nous considérons les ions complexes comme des unités rigides réduits à leur centre de gravité. Les fréquences de ces vibrations sont d'autant plus basses que les forces interioniques sont faibles.

— **Les modes de libration.**

Les groupements complexes peuvent effectuer des mouvements de libration par exemple autour de leurs axes principaux d'inertie. Dans ces mouvements il n'y a pas de déformation des ions complexes ni déplacement des ions les uns par rapport aux autres. Ces modes ont une basse fréquence, du même ordre de grandeur que celles des modes ioniques.

— **Les modes covalents.**

Décrivent les modes de vibration interne ou de déformation des ions complexes. Dans ces mouvements le centre de gravité des groupements d'ions est fixe, mais il y a déformation de la structure de l'ensemble. Ces vibrations ont des fréquences élevées.

Cette classification est analogue à celle de Bhagavantam, les modes covalents correspondent aux modes internes, les modes ioniques et de libration aux modes externes.

Ce classement est mathématiquement peu rigoureux car un vrai mode normal peut être considéré comme la combinaison linéaire de modes appartenant aux trois catégories mais possédant la même symétrie ; cependant il est très utile pour l'étude des vibrations de réseau d'un cristal de structure compliquée et il est parfois justifié par les résultats expérimentaux.

Remarquons que pour calculer le nombre de modes normaux de chaque catégorie et pouvoir appliquer la théorie des groupes à un cristal il est nécessaire de considérer le nombre d'unités formulaires contenues dans la cellule primitive qui représente la base de la structure de Bravais, et non pas la maille élémentaire du cristal. Dans le plus grand nombre de cas ces deux cellules coïncident, mais pour certains cristaux la cellule primitive contient un nombre plus faible d'unités formulaires que la maille élémentaire.

II — DENOMBREMENT DES MODES DE VIBRATION.

Chaque cristal est caractérisé par un nombre d'opérations de symétrie qui laissent le cristal inchangé, ces opérations forment le groupe d'espace du cristal. Il est possible de décomposer la représentation mécanique des vibrations du

système en une somme de représentations irréductibles telles qu'à chacune d'elles correspondent un mode normal de symétrie donnée. Les caractères des éléments du groupe de symétrie du cristal dans la représentation fondée sur ces représentations irréductibles forment le tableau des caractères. Le dénombrement et la classification des modes de vibration d'un cristal se font à partir des tableaux calculés pour les trente-deux groupes finis (82), car bien que les cristaux appartiennent à un des 230 groupes infinis le calcul des vibrations se fait à partir du tableau de caractères du groupe fini isomorphe du groupe infini du cristal. La connaissance du tableau des caractères et du site des atomes dans la cellule primitive permet d'obtenir la décomposition en représentations irréductibles par l'application de la théorie des groupes.

Méthode de calcul.

Soit n_i le nombre de fois qu'une représentation irréductible Γ_i est contenue dans une représentation $\Gamma = \sum_i n_i \Gamma_i$ [1]

ce nombre n_i est donné par la relation :

$$n_i = \frac{1}{N} \sum_j h_j \chi_i(R) \chi_j'(R) \quad [2]$$

dans laquelle :

N est l'ordre du groupe de symétrie

h_j le nombre d'opérations appartenant à la classe j

R un opérateur de symétrie du groupe

$\chi_i(R)$ le caractère de l'opérateur R dans la représentation irréductible Γ_i .

$\chi_j'(R)$ le produit de l'opérateur R de la représentation mécanique par le nombre d'atomes ou d'ions qui restent inchangés ou transformés en des sites équivalents sous l'action de l'opérateur R .

La sommation porte sur toutes les classes du groupe, les expressions de $\chi_j'(R)$ pour les trois catégories de modes que nous avons défini précédemment sont données par les relations suivantes :

modes ioniques : $\chi_j'(R) = \omega_i (\pm 1 + 2 \cos \varphi)$

ω_i est le nombre d'atomes de la cellule primitive qui restent inchangés ou changés en des sites équivalents sous l'action de l'opérateur R . Il y a 3. $n - 3$ modes ioniques, si n est le nombre d'ions contenus dans la cellule primitive.

modes de libérations : $\chi_j'(R) = \omega_r (\pm 1 \pm 2 \cos \varphi)$

ω_r est le nombre d'ions complexes de la cellule primitive qui restent inchangés sous l'action de l'opérateur R . Il y a 3.m modes de libération, m est le nombre d'ions complexes par cellule primitive.

modes covalents : $\chi_j'(R) = \omega_x (\pm 1 + 2 \cos \varphi) - \omega_r (\pm 1 \pm 2 \cos \varphi)$

ω_x est le nombre des atomes formant les ions complexes de la cellule primitive qui restent inchangés par l'application de l'opérateur R . ω_r a été défini précédemment. Il y a 3 (1-m) modes covalents, 1 est le nombre des atomes formant les ions complexes dans la cellule primitive.

Les modes de vibration actifs en absorption infrarouge sont ceux dont les représentations irréductibles sont identiques aux représentations des trois composantes cartésiennes du vecteur représentant le moment dipolaire électrique. Elles correspondent aux classes qui contiennent les trois modes acoustiques.

ANNEXE II.

LE MODE FERROELECTRIQUE.

La compréhension de la transition de phase des cristaux ferroélectriques a beaucoup progressé au cours des dix dernières années, depuis la découverte du rôle important joué par les vibrations de réseau étroitement liées à tout changement de structure.

La première idée de traiter le problème de la ferroélectricité par un modèle de dynamique du réseau est due à Anderson (2), ce modèle a été repris par Cochran (33) qui l'a développé et traité en détail pour un cristal cubique (34). Ces résultats ont été appliqués avec succès au cas des cristaux du type pérovskite (38) ; ces succès ont fait espérer qu'il était possible d'étendre cette théorie à d'autres structures.

L'idée fondamentale de la théorie de Cochran (33) est qu'il existe au moins un mode transversal optique dont la fréquence dépend de la température par l'intermédiaire d'un terme d'interaction de Coulomb à long rayon d'action qui apparaît dans l'équation dynamique du cristal. Ce mode de vibration particulier est appelé "mode ferroélectrique" ou "mode mou" puisqu'il devient instable au voisinage de la température de transition, la valeur de sa fréquence tendant vers zéro. Ceci se traduit dans l'équation dynamique du mode de vibration par l'égalité de la force de rappel à court rayon d'action et de l'interaction de Coulomb à long rayon d'action, qui s'équilibrent exactement à la température de transition rendant le cristal instable.

I – FONDEMENT DE LA THEORIE DE COCHRAN.

L'étude de la dynamique du réseau des cristaux cubiques du type halogénures alcalins réalisée par Woods et coll. (131) conduit aux équations [1,2] qui expriment les fréquences des modes transversal et longitudinal optique de vecteur d'onde nul :

$$\mu\omega_T^2 = Ro' - 4\pi(\epsilon_\infty + 2)(Z'e)^2/g_V \quad [1]$$

$$\mu\omega_L^2 = Ro' + 8\pi(\epsilon_\infty + 2)(Z'e)^2/g_V\epsilon_\infty \quad [2]$$

dans lesquelles μ est la masse réduite des ions, ϵ_∞ la constante diélectrique de haute fréquence, v le volume de la cellule unitaire, $Z'e$ la charge ionique effective des ions et $Ro'\vec{u}$ la force de rappel à court rayon d'action qui est créée par le déplacement $\vec{u}$ des deux sous-réseaux de signe opposé l'un par rapport à l'autre, le deuxième terme du membre de droite de l'équation [1] représente l'interaction de Coulomb. ω_T et ω_L sont les fréquences des modes transversal et longitudinal optique. La différence entre les équations [1] et [2] résulte de la

résolution de l'équation générale du mouvement des ions, dans laquelle on suppose que l'ion négatif est polarisable (131). Dans le cas des vibrations transversales on ne considère, lors de cette résolution, que l'action du champ de Lorentz $\frac{4}{3}\pi P$ alors que dans le cas des vibrations longitudinales il est nécessaire de considérer en plus de ce champ le champ macroscopique $-4\pi P$; le calcul introduit alors les signes $-$ et $+$ respectivement (131).

Ces équations montrent que la fréquence du mode transversal est déterminée par une constante de force donnée par la différence des constantes de force à courte et à longue distance, alors que la fréquence du mode longitudinal s'obtient par la somme de ces constantes de force. Donc que la fréquence transversale est sensible à la variation de température alors que la fréquence longitudinale ne l'est pas.

Dans un cristal cubique ordinaire la valeur du coefficient Ro' est deux fois plus grande que celle du terme d'interaction de Coulomb et la fréquence ω_T est réelle. Cochran fait l'hypothèse que les deux coefficients du membre de droite et l'équation [1] peuvent être fonction de la température dans le cas où les vibrations du réseau ne sont pas complètement harmoniques. Dans ces conditions il suppose qu'au voisinage d'une certaine température T_C l'équation [1] s'écrit :

$$\frac{\mu\omega_T^2}{Ro'} = 1 - \frac{4\pi(\epsilon_\infty + 2)(Z'e)^2}{9\nu Ro'} = \gamma(T - T_C) \quad [3]$$

où γ est un coefficient et T_C la température à laquelle le cristal devient instable. Les fréquences ω_T et ω_L des modes de vibration transversale et longitudinale optique sont reliées par la relation de Lyddane, Sachs, Teller aux constantes diélectriques ϵ_∞ et ϵ_0 (constante diélectrique statique).

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \quad [4]$$

La combinaison des relations précédentes conduit à la relation :

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} \neq \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi} = \frac{(\epsilon_\infty + 2)^2 (Z'e)^2}{9\nu Ro' \gamma (T - T_C)} \quad [5]$$

qui montre que la constante diélectrique statique ϵ_0 suit une loi de Curie-Weiss dans laquelle la constante de Curie C s'écrit :

$$C = \frac{(\epsilon_\infty + 2)^2 (Z'e)^2}{9\nu Ro' \gamma} \neq \frac{\epsilon_\infty + 2}{4\pi\gamma} \quad [6]$$

La relation [5] montre que la constante diélectrique statique ϵ_0 passe par un maximum pour $T = T_C$, ceci entraîne que la fréquence du mode transversal

donnée par la relation [3] tend vers zéro à cette température. Cette condition est réalisée dans le cristal quand les forces de rappel à court rayon d'action et les forces de Coulomb à long rayon d'action s'annulent (relation [1]). La force résultante est alors très faible, le cristal est instable.

La théorie de Cochran relie la dynamique des vibrations du réseau aux propriétés diélectriques des cristaux en retrouvant la variation caractéristique de la constante diélectrique des cristaux ferroélectriques. Cochran a étendu cette théorie au cas des cristaux cubiques contenant n atomes par cellule primitive (34).

II – RELATION ENTRE LA STRUCTURE DU CRISTAL, LES PROPRIETES DIELECTRIQUES ET LES VIBRATIONS DE RESEAU.

La théorie de Cochran montre qu'il est possible de relier le phénomène de la ferroélectricité d'un cristal à la dynamique de ses vibrations. La relation [4] lie les constantes diélectriques et les fréquences des modes optiques de vecteur d'onde nul. L'expérience montre que dans la phase ferroélectrique la constante diélectrique statique ϵ_0 suit une loi de Curie-Weiss, qui s'écrit :

$$\epsilon_0 = \epsilon_\infty + \frac{C}{T - T_0} \quad \text{pour } T > T_0 \quad [7]$$

où T_0 est la température de Curie-Weiss et C la constante de Curie.

Quand la température tend vers T_0 , l'expérience montre que ϵ_0 devient très grand, d'autre part ϵ_∞ et ω_L sont peu sensibles à la variation de la température et la relation [4] montre que dans ces conditions la valeur de la fréquence du mode transversal optique ω_T tend vers zéro, ainsi que le prévoit la théorie de Cochran. Les équations [4] et [7] permettent d'écrire :

$$\omega_T^2 = \omega_L^2 \frac{\epsilon_\infty}{C} (T - T_0) \quad \text{pour } T > T_0 \quad [8]$$

cette relation indique comment varie la fréquence ω_T avec la température. Le carré de la fréquence du mode transversal optique décroît linéairement avec la température et tend vers zéro quand la température atteint T_0 . Ce mode est le "mode ferroélectrique", la fréquence est réelle dans la phase paraélectrique, elle s'annule à $T = T_0$, puis elle est imaginaire en-dessous de T_0 entraînant l'instabilité du cristal. Le cristal échappe à cette instabilité en changeant de structure à une température égale à T_0 ou légèrement inférieure suivant que la transition qu'il subit est du deuxième ordre ou du premier ordre.

La transition ferroélectrique est reliée à l'existence d'un mode de vibration transversal optique de vecteur d'onde nul qui devient instable, et plus généralement tout changement de structure dans un cristal est relié à l'existence d'un "mode mou" entraînant cette transition (4).

En-dessous de la température de transition, dans le cas d'un cristal ferroélectrique, ϵ_0 décroît brutalement avec la température, la fréquence du "mode mou" doit croître quand la température diminue.

De nombreuses expériences ont été tentées pour mettre en évidence l'existence du "mode ferroélectrique" par absorption ou réflexion infrarouge, par diffusion Raman ou diffusion des neutrons. La forte anharmonicité des vibrations de réseau et la faible valeur de la fréquence au voisinage de la température de transition diminuent la précision des mesures, cependant la relation [8] est approximativement vérifiée dans le cas des cristaux ferroélectriques dont la ferroélectricité résulte du déplacement relatif des deux sous-réseaux formés par les anions et les cations des cristaux du type perovskite : BaTiO_3 , NbLiO_3 (9, 47); dans le cas des cristaux du type du phosphate diacide de potassium le "mode ferroélectrique" a été mis en évidence mais la variation de sa fréquence avec la température ne suit pas exactement la relation [8] (20, 22).

Nous pouvons relier la variation de la partie imaginaire de la constante diélectrique et la partie réelle de basse fréquence par la relation de Kramers Kronig [9] et évaluer ainsi la force du "mode ferroélectrique" et sa contribution à la constante diélectrique.

la constante diélectrique s'écrit :

$$\epsilon = \epsilon' - j \epsilon''$$

et la relation de Kramers Kronig :

$$\epsilon'(\omega, T) - \epsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon''(\nu T)}{\nu} d\nu \quad [9]$$

Pour effectuer le calcul l'intégrale est étendue uniquement aux fréquences pour lesquelles l'effet du "mode mou" est important, c'est-à-dire pour lesquelles la valeur de ϵ'' est intense. L'application de la relation [9] aux résultats expérimentaux montre que le "mode ferroélectrique" contribue fortement à la valeur de la constante diélectrique statique et que d'autre part la force de ce mode de vibration est intense.

En conclusion nous pouvons dire que le "mode ferroélectrique" ou "mode mou" est responsable des propriétés ferroélectriques des cristaux car c'est lui qui entraîne la transition et qui contribue fortement à la valeur élevée de la constante diélectrique à la température de transition. Mais ce mode n'est pas seulement une caractéristique de la transition ferroélectrique, il est caractéristique de toute transition de phase, qu'elle entraîne ou non l'apparition de la polarisation spontanée.

BIBLIOGRAPHIE.

- 1 — D.K. AGRAWAL et C.H PERRY Light Scattering in Solids Balkanski Ed
— Flammarion 1971 p.429
- 2 — P.W. ANDERSON Conférence sur les diélectriques Moscou Dec. 1959
- 3 — A. von ARX et W. BANTLE Helv. Phys. Acta 17 — 1944 — 248
- 4 — S. AUBRY et R. PICK J. Phys. 32 — 1971 — 657
- 5 — G.E. BACON et R.C. PEASE Proc. Roy. Soc. A 220 — 1953 — 397
- 6 — A. BAJOREK, K. PARLINSKI, M. SUDNIK-HRYMKIEWICZ et A.
JANIK — Physica 35 — 1967 — 469
- 7 — M. BALKANSKI, M.K. TENG et M. NUSIMOVICI Phys. Rev. 176—
1968 — 1098
- 8 — A.S. BARKER Jr. et M. TINKHAM J. Chem. Phys. 38 — 1963 — 2257
- 9 — A.S. BARKER Jr. Ferroelectricity Weller Ed. 1967 p.213 Far Infrared
Properties of Solids Plenum Press 1970 p.247
- 10 — T.F.W. BARTH Z. Phys. Chem. B 43 — 1939 — 448
- 11 — P. BARTSCHI, B. MATTHIAS, W. MERZ et P. SCHERRER Helv. Phys.
Acta 18 — 1945 — 240
- 12 — M.P. BERNARD Thèse Paris 1963
- 13 — S. BHAGAVANTAM Proc. Ind. Acad. Sci. 13 — 1941 — 543
- 14 — R. BLINC et D. HADZI Mol. Phys. I — 1958 — 391
- 15 — R. BLINC J. Phys. Chem. Sol. 13 — 1960 — 204
- 16 — P.W. BRIDGMAN Proc. Amer. Acad. Art. Sci. 51 — 1916 — 579
- 17 — F. BREHAT, O. EVRARD, A. HADNI et J.P. LAMBERT Comptes
Rendus 263 — 1966 — 1112
- 18 — F. BREHAT, E. DECAMPS, A. HADNI et H. WENDLING Optica Acta 14
— 1967 — 41
- 19 — F. BREHAT, B. WYNCKE et A. HADNI Comptes Rendus 267 — 1968 —
778
- 20 — F. BREHAT et A. HADNI Comptes Rendus 271 — 1970 — 1137
- 21 — F. BREHAT et A. HADNI J. Phys. 32 — 1971 — 759
- 22 — F. BREHAT, A. HADNI, J. AUBRY et M. ZANNE Revue de physique
Appliquée — 7-1972 — 163
- 23 — E.M. BRODY et H.Z. CUMMINS Phys. Rev. Letters 21 — 1968 — 1263
- 24 — J. BURFOOT Ferroelectricity Van Nostrand Ed. London 1967
- 25 — G. BUSCH et P. SCHERRER Naturwissenschaften 23 — 1935 — 737

- 26 – G. BUSCH *Helv. Phys. Acta* II – 1938 – 269
- 27 – W.G. CADDY *Piezoelectricity* Mc Graw Hill New-York 1946
- 28 – C. CALVO *J. Chem. Phys.* 33 – 1960 – 1721
- 29 – J. CHAPELLE Thèse Paris 1949
- 30 – A. CHEN et F. CHERNOV *Phys. Rev.* 154 – 1967 – 493
- 31 – E.V. CHISLER *Sov. Phys. Solid State* 7 – 1965 – 1283 – *Sov. Phys. Solid State* 8 – 1966 – 1534
- 32 – A. CHISTINOV *Zher. Obshichi Khim.* 31 – 1961 – 11
- 33 – W. COCHRAN *Phys. Rev. Letters* 3 – 1959 – 412
- 34 – W. COCHRAN *Adv. in Phys.* 9 – 1960 – 387 *Adv. in Phys.* 10 – 1961 – 401
- 35 – W. COCHRAN *Adv. in Phys.* 18 – 1969 – 157
- 36 – J.P. COIGNAC et H. POULET *J. Phys.* 32 – 1971 – 679
- 37 – L. COUTURE *Comptes Rendus* 656 – 1945
- 38 – R.A. COWLEY *Phys. Rev.* 134 – 1964 – 981
- 39 – R.A. COWLEY, G.J. COMBS, R.S. KATYAR, J.F. SCOTT et J.F. RYAN *J. Phys. C. Sol. State Phys.* 4 – 1971 – L 203
- 40 – A. DELAHAIGUE Thèse 3ème Cycle Reims 1972
- 41 – A. DELAHAIGUE, B. KHELIFA et P. JOUVE *J. Phys.* 1972 sous presse
- 42 – A.F. DEVONSHIRE *Theory of Ferroelectricity Phil. Mag. Suppl.* 3 – 1954 – 85
- 43 – D.A. EDWARDS *Z. Krist.* 80 – 1931 – 154
- 44 – M.M. ELCOMBE et J.C. TAYLOR *Acta Cryst.* 24 – 1968 – 410
- 45 – E. FATUZZO et W. J. MERZ *Ferroelectricity* North Holland Ed. 1967
- 46 – G. FELDER et I. PELAH *J. Chem. Phys.* 52 – 1970 – 905
- 47 – P.A. FLEURY, J.F. SCOTT et J.M. WORLOCK *Phys. Rev. Letters* 21 – 1968 – 16 *Phys. Rev. Letters* 18 – 1967 – 665
- 48 – B.C. FRAZER et R. PEPINSKY *Acta Cryst.* 6 – 1953 – 273
- 49 – P.G. de GENNES *Sol. State Comm.* 1 – 1963 – 132
- 50 – G.J. GOLDSMITH et J.G. WHITE *J. Chem. Phys.* 31 – 1959 – 1175
- 51 – D. GRANDJEAN, J. CLAUDEL, F. BREHAT, A. HADNI, P. STRIMER et R. THOMAS *J. Phys.* 31 – 1970 – 471
- 52 – A. HADNI Thèse Paris 1955 (*Ann. de Phys.* 13 série 1 1956 234)
- 53 – A. HADNI, C. JANOT et E. DECAMPS *J. Phys.* 20 – 1959 – 703
- 54 – A. HADNI, C. BOUSTER, E. DECAMPS, J.M. MUNIER et P. POINSOT *IX Coll. Spectr. Int.* 1961 Tome III publ. GAMS 11
- 55 – A. HADNI, Y. HENNINGER, R. THOMAS, P. VERGNAT et B. WYNCKE *J. Phys.* 26 – 1965 – 345
- 56 – A. HADNI, J. CLAUDEL, X. GERBAUX, G. MORLOT et J.M. MUNIER *Applied Optics* 4 – 1965 – 481

- 57 – A. HADNI, F. BREHAT, P. HENRY, G. MORLOT, F. NAUDIN, P.STRIMER, J.N. PLENDL et L.C. MANSUR J. Phys. Chem. Solids 28 – 1967 – 1589
- 58 – A. HADNI, G. MORLOT et F. BREHAT Spectrochimica Acta 24 A–1968–1167
- 59 – A. HADNI, D. GRANDJEAN, F. BREHAT; J. CLAUDEL, X. GERBAUX, P. STRIMER, R.H. THOMAS, F. VERMILLARD et R. THOMAS J. Phys. 30 – 1969 – 377
- 60 – A. HADNI Essentials of Modern Physics Applied to the Study of the Infrared Pergamon Press Ed. Oxford 1967
- 61 – H. HAMMER Light Scattering in Solids Balkanski Ed. – Flammarion 1971 p. 425
- 62 – R.M. HILL et S.K. ICHIKI J. Chem. Phys. 48 – 1968 – 838
- 63 – J.C. HILL et P.V. MOHAN Ferroelectrics 2 – 1971 – 201
- 64 – A. von HIPPEL Rev. Mod. Phys. 22 – 1950 – 221
- 65 – Y. IMRY, I. PELAH et E. WIENER J. Chem. Phys. 43 – 1965 – 2332
- 66 – F. JONA et G. SHIRANE Ferroélectrique Crystals Pergamon Press London 1962
- 67 – I.P. KAMINOV et T.C. DAMEN Phys. Rev. Letters 20 – 1968 – 1105
- 68 – W. KANZIG Ferroelectrics and Antiferroelectrics Solid State Physics 4 – 1957
- 69 – S.V. KARPOV et A.A. SHULTIN J. Phys. Chem. Sol. 29 – 1968 – 475
- 70 – A. KASTLER et A. ROUSSET J. Phys. 2 – 1941 – 49
- 71 – T. KAWAMURA, A. MITSUISHI et H. YOSHINAGA J. Phys. Soc. Jap. 28 – 1970 – 227
- 72 – R. KEELING et R. PEPINSKY Z. Krist. 106 – 1955 – 236
- 73 – K.K. KOBAYASHI J. Phys. Soc. Jap. 24 – 1968 – 497
- 74 – K.W. KOLHRAUSH et J. WAGNER Z. Phys. Chem. B 45 – 1940 – 229
- 75 – W.D. KUMLER et G.M. FOHLEN J. Am. Chem. Soc. 64 – 1924 – 1944
- 76 – N.R. KUNCHUR et M.R. TRUTER J. Chem. Soc. 517 – 1958 – 2551
- 77 – L. LANDAU et E. LIFCHITZ Mécanique Quantique Théorie non Relativiste 2ème Edition – Edition Mir Moscou 1967
- 78 – B. LAVRENCIC, I. LEVSTECK, B. ZEKS, R. BLINC et D. HADZI Chem. Phys. Letters 5 – 1970 – 441
- 79 – J. LECOMTE et R. FREYMANN Bull. Soc. Chim. France V8 – 1941 – 601
- 80 – S. LE MONTAGNER Thèse Paris 1957
- 81 – W.P. MASON et B.T. MATTHIAS Phys. Rev. 88 – 1952 – 477
- 82 – J.P. MATHIEU Spectres de vibration et symétrie des molécules et des cristaux Hermann et Cie Paris 1945

- 83 – D.R. Mc KENZIE, N.S. HAM et H.J. WHITFIELD *Solid State Comm.* 8 – 1970 – 2059
- 84 – H. MEGAW *Ferroelectricity in Crystals* Methuen London 1957
- 85 – M. MEISTER, J. SKALYO, B. FRAZER et G. SHIRANE *Phys. Rev.* 184 – 1969 – 550
- 86 – W.J. MERZ *Ferroelectricity Progress in Dielectrics* 4 Heydon London 1962
- 87 – F. MICHARD et F. PLICQUE *Comptes Rendus* 272 – 1971 – 848
- 88 – G. MORLOT Thèse Nancy 1969
- 89 – G. MORLOT, G. VILLERMAIN-LECOLIER et A. HADNI *Phys. Statu Sol. b* 59 – 1972 – K 47
- 90 – J.M. MUNIER D.E.S. Nancy 1961
- 91 – J.M. MUNIER, J. CLAUDEL, E. DECAMPS et A. HADNI *Rev. Opt.* 5 – 1962 – 245
- 92 – T. NAGAMIYA *Progr. Theoret. Phys. Jap.* 7 – 1952 – 275
- 93 – T.M.K. NEDUNGADI *Proc. Ind. Acad. Sci. A* 14 – 1942 – 242
- 94 – A.V. NEFEDOV *Zher. Pribl. Spectrosk. Beloruss SSSR* 5 – 1966 – 802
- 95 – M.A. NUSIMOVICI *Ferroelectricity* Weller Ed. 1967 p. 123
- 96 – C. PIERRE, J.P. DUFOUR ET M. REMOISSENET *Sol. State Comm.* 9 – 1971 – 1493
- 97 – H. POULET et J.P. MATHIEU *Spectres de vibration et symétrie des cristaux.* Gordon and Breach Paris 1970
- 98 – M. REMOISSENET et M. GARD 2nd E.M.F. Dijon 1971 *J. Phys. à paraître*
- 99 – J.J. RUSH *J. Chem. Phys.* 47 – 1967 – 4278
- 100 – J.F. RYAN, R.S. KATIYAR et W. TAYLOR 2nd E.M.F. Dijon 1971 *J. Phys. à paraître*
- 101 – S. SAWADA, S. NOMURA et S. FUJII *J. Phys. Soc. Jap.* 13 – 1958 – 1549
- 102 – S. SAWADA, S. NOMURA et Y. ASAO *J. Phys. Soc. Jap.* 16 – 1961 – 2486
- 103 – N.W. SCHUBRING *Phys. Rev. Letters* 9 – 1962 – 285
- 104 – F. SEIDL *Tsch. Miner. und Petrog. Mitt.* 1 – 1950 – 432
- 105 – Y. SHINNAKA *J. Phys. Soc. Jap.* 17 – 1962 – 820
- 106 – Y. SHIOZAKI et M. HOSAYA *J. Phys. Soc. Jap.* 28 – 1970 – 290
- 107 – G. SHIRANE *J. Phys. Soc. Jap.* 28 – 1970 – 10
- 108 – A.V. SHUBNIKOV et N.N. SHEFTAL *Growth of Crystals* Consultant Bureau New-York tome I 1959
- 109 – M.S. SHUR *Sov. Phys. Cristall.* 11 – 1966 – 394 *Sov. Phys. Cristall.* 12 – 1967 – 181

- 110 — J. SKALYO, B.C. FRAZER et G. SHIRANE Phys. Rev. B1 — 1970 — 278
- 111 — J.C. SLATER J. Chem. Phys. 9 — 1941 — 16
- 112 — A.L. SOLOMON Phys. Rev. 104 — 1956 — 1191
- 113 — C.C. STEPHENSON, J.M. CORBELLA et L.A. RUSSEL J. Chem. Phys. 21 — 1953 — 1110
- 114 — J.K. STEWARD J. Chem. Phys. 26 — 1957 — 248
- 115 — F. SUGAWARA et T. NAKAMURA J. Phys. Soc. Jap. 28 — 1970 — 158
- 116 — H. TAKAHASHI, B. SCHRADER, W. MEIER et K. GOTLIEBJ. Chem. Phys. 47 — 1967 — 3842
- 117 — M.K. TENG Thèse Paris 1969
- 118 — M.K. TENG J. Phys. 31 — 1970 — 771
- 119 — L. TENZER, B.C. FRAZER et R. PEPINSKY Acta Cryst. 11 — 1958 — 505
- 120 — P.E. TAHVONEN Am. Acad. Sci. Fennicae Ser. A1 — 1947 — 44
- 121 — M.R. TRUTER Acta Cryst. 22 — 1967 - 556
- 122 — S. TSUNEKAWA, Y. ISHIBASHI et Y. TAKAGI J. Phys. Soc. Jap. 27 — 1969 — 919
- 123 — R. UDEA J. Phys. Soc. Jap. 3 — 1948 — 328
- 124 — J. VALASEK Phys. Rev. 17 — 1921 — 475
- 125 — P. VERGNAT D.E.S. Nancy 1966
- 126 — J. WEST Z. Krist 74 — 1930 — 306
- 127 — E. WIENER, S. LEVIN et I. PELAH Phys. Lett. 23 — 1966 — 533
- 128 — E. WIENER, S. LEVIN et I. PELAH Israel A.E.C. Rept. Sept. 1967 IA 1135 — Ia 1136
- 129 — E. WIENER, S. LEVIN et I. PELAH J. Chem. Phys. 52 — 1970 — 2881
- 130 — E. WIENER, S. LEVIN et I. PELAH J. Chem. Phys. 52 — 1970 — 2891
- 131 — A.D.B. WOODS, W COCHRAN et B.N BROOKHOUSE Phys. Rev. 119 — 1960 — 980
- 132 — B. WUL J. Phys. Moscou 10 — 1946 — 95
- 133 — W.G. WYCKOFF et R.B. COREY Z. Krist. 81 — 1932 — 386
- 134 — B. WYNCKE Thèse Nancy 1970
- 135 — T. YANAGI J. Phys. Soc. Jap. 20 — 1965 — 1351

NOM DE L'ETUDIANT : Monsieur BREHAT François

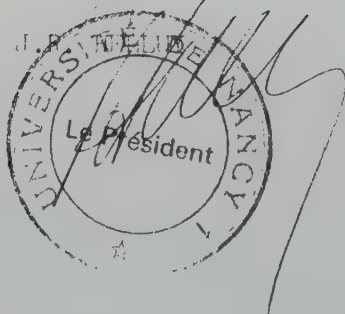
Nature de la thèse : Doctorat ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et permis d'imprimer

NANCY, le 9 juin 1972

Le Président du Conseil de l'Université de NANCY I



— Achevé d'imprimer le 30 Novembre 1972 à l'A.D.U. - 3, rue Sellier - 54 - NANCY —
- Dépôt Légal N° 1024 - U.E.R.P.C.B. Editeur - 4ème trimestre 1972 —

